

R Dreixler.

Frankfurt . M: 1981.

DICHTEFUNKTIONALMETHODEN FÜR RELATIVISTISCHE
VIELTEILCHEN-COULOMB-SYSTEME

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt

beim Fachbereich Physik

der Johann Wolfgang Goethe-Universität

zu Frankfurt am Main

von

Reiner Dreizler

aus Stuttgart

Frankfurt am Main

1981



Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereiches Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

Dekan: Prof. Dr. R. Bass

Erstgutachter: Prof. Dr. W. Greiner

Zeitgutachter: Prof. Dr. R. Bass

Tag der mündlichen Prüfung: 24.8.1981

Inhaltsverzeichnis:

	Seite
1. Einleitung.	
1.1 Das Vielteilchenproblem der Quantenmechanik.	1
1.2 Dichtefunktionalmethoden:	4
Historische Perspektive.	
1.3 Dichtefunktionalmethoden für	7
relativistische Coulombsysteme.	
1.4 Zielsetzung.	9
2. Die nichtrelativistische Gradientenentwicklung.	
2.1 Das Theorem von Hohenberg und Kohn.	11
2.2 Darstellung des Dichteoperators.	16
2.3 Operatoralgebra 1.	19
2.4 Die Gradientenentwicklung.	22
2.5 Diskussion.	26
3. Relativistische Ansätze.	
3.1 Das relativistische Thomas-Fermi Modell.	29
3.2 Erste Korrekturversuche.	34
3.3 Die schwach relativistische Gradienten-	36
entwicklung.	
4. Die vollrelativistische Gradientenentwicklung.	
4.1 Darstellung des Dichteoperators.	40
4.2 Das korrigierte, relativistische	44
Thomas-Fermi Modell.	

	Seite
4.3 Operatoralgebra 2.	49
4.4 Die relativistische Gradientenentwicklung für Dichte und freie Energiedichte.	51
4.5 Der relativistische Austauschterm.	58
4.6 Das relativistische Energiefunktional, Diskussion.	61
5. Das relativistische Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker Modell.	
5.1 Definition des Modelles, Variationsgleichungen.	68
5.2 Auswertung: Erste Ergebnisse.	71
6. Zusammenfassung und Ausblick.	73
7. Literaturverzeichnis.	75
8. Tabellen, Abbildung.	84

1. Einleitung

1.1 Das Vielteilchenproblem der Quantenmechanik

Ausgangspunkt für die Diskussion des Grundzustandes von Vielteilchensystemen der Quantenmechanik bilden Variationsverfahren, wie zum Beispiel die Hartree-Fock (HF) Methode (H 28, F 30). Die Essenz der Variationsansätze ist die Reduktion des Vielteilchenproblems auf ein System von Einteilchenproblemen, in denen der dominante Anteil der Zweiteilchenwechselwirkung durch ein mittleres Feld beschrieben wird. Versuche, die Beschreibung des Grundzustandes zu verbessern, lassen sich in grober Form in drei Kategorien unterteilen: Erweiterte Variationsansätze, Störungstheorie und Konfigurationsmischungsmethoden. In fast allen Fällen ergibt sich zwangsläufig neben der Korrektur des Grundzustandes eine Darstellung angeregter Zustände des Systems.

Diese Aussage ist unmittelbar für Konfigurationsmischungsrechnungen (B 79) einsichtig, in denen der Grundzustand nach einer Teilchen-Loch Basis auf der Grundlage der Ergebnisse der Variationsmethoden entwickelt wird. Diagonalisation des Hamiltonoperators in einer solchen Basis ergibt neben dem korrigierten Grundzustand je nach Größe der gewählten Basis einen mehr oder weniger korrekten Satz von angeregten Zuständen. Vor allem durch die Implementierung spezieller Algorithmen, wie dem Lanczos-Algorithmus (L 50), konnten mit dieser Methode in der letzten Zeit wesentliche Erfolge erzielt werden.

Bei der Anwendung der Störungstheorie (FW 71), die zweckmäßigerweise in diagrammatischer Form durchgeführt wird, ergeben sich in allen Situationen Schwierigkeiten durch divergente Beiträge, die jedoch durch Resummation bestimmter Graphenklassen überwunden werden können. Als Beispiel kann die Random-Phase-Näherung dienen, in der zunächst die Korrelationsenergie (die Korrektur des Variationsergebnisses für die Grundzustandsenergie) durch Summation von Ringdiagrammen berechnet wird, die aber auch in direkter Erweiterung (RS 80) Aussagen über kollektive Anregungen der diskutierten Systeme liefert.

Die Formulierung erweiterter Variationsansätze, beziehungsweise deren rechentechnische Realisierung hat sich als schwierig erwiesen. Neben Cluster-Methoden (HLP 53, PP 58, M 60) soll an dieser Stelle die Methode der Bewegungsgleichungen erwähnt werden (KK 63, D 75). In dieser Methode wird der übliche Ansatz der Variation des Grundzustandserwartungswertes auf die Variation der Spur des Hamiltonoperators erweitert. Es ergeben sich, in der Darstellung durch verallgemeinerte Parentagekoeffizienten, gekoppelte Sätze von Bewegungsgleichungen, die die Struktur der nichtlinearen Bestimmungsgleichungen der üblichen Variationsmethoden haben. Neben konzeptuellen Beiträgen zur kollektiven Struktur von Kernzuständen konnten mit Hilfe dieser Methode explizite Anwendungen erarbeitet werden (DDKD 71).

Für alle der hier kurz skizzierten Zugänge zu dem Vielteilchenproblem der Quantenmechanik haben wir einen

Schwierigkeitsgrad zu erwarten, der stark mit der Teilchenzahl anwächst. So konnten zum Beispiel Hartree-Fock Rechnungen für Kernsysteme erst dann systematisch durchgeführt werden, nachdem die Wechselwirkung durch Vorgabe einer explizit dichteabhängigen Form (Skyrme-Wechselwirkung) stark vereinfacht wurde. Im Rahmen der Diskussion von Coulomb-Systemen ist die Anwendung des Hartree-Fock Verfahrens schon bei relativ leichten zweiatomigen Systemen mit einer Elektronenzahl von der Größenordnung 20 ausgesprochen aufwendig.

Einen möglichen Ausweg aus diesen Schwierigkeiten erhofft man von Dichtefunktionalmethoden. Diese Methoden werden durch die Aussage charakterisiert: Die Grundzustandsenergie dichte eines Vielteilchensystems kann als universelles Funktional der Einteilchendichte dargestellt werden (HK 64). Diese Aussage gilt nicht nur für den Anteil, der in der mittleren Feldnäherung erfasst wird, sondern auch für den Korrelationsanteil.

Die Tatsache, daß die Teilchendichte als einzige dynamische Variable benutzt werden kann, begründet die Unabhängigkeit dieser Methoden von der Teilchenzahl und somit deren potentielle Nützlichkeit. Die Schwierigkeiten des Vielteilchenproblems äussern sich erwartungsgemäß an einer anderen Stelle. Auf der einen Seite ist die systematische Herleitung des angesprochenen Funktional keineswegs abgeschlossen. Zusätzlich ist die Reduktion auf einen

essentiellen Freiheitsgrad durch entsprechend aufwendigere, nichtlineare Gleichungen zu kompensieren.

Dieser Aussage ist jedoch entgegenzustellen, daß schon die einfachsten Dichtefunktionalmodelle wesentliche Einblicke in Probleme aus dem gesamten Spektrum der Physik von astrophysikalischen Fragestellungen (C 39) bis zur Elementarteilchentheorie (W 78) ermöglichen. Zusätzlich konnte besonders in den letzten Jahren gezeigt werden (D 81, L 73), daß die Berücksichtigung von Korrekturtermen zu den einfachsten Modellen Ergebnisse liefert, die bei geringerem Aufwand an die Ergebnisse von Variationsrechnungen herantreiben oder sogar in der Lage sind, Korrelationseffekte zu beschreiben.

1.2 Dichtefunktionalmethoden: Historische Perspektive

Die bekannte, einfachste Version eines Dichtefunktionalmodelles wurde von Thomas und Fermi (T 26, F 26, F 28) durch Übertragung der Betrachtungen aus dem homogenen Elektronengasmodell formuliert (TF-Modell). Die Lösung der entsprechenden Variationsgleichungen konnte mit den Arbeiten von Miranda (M 34) als abgeschlossen angesehen werden, obschon in der Folge noch eine Reihe genauer analytischer Darstellungen der Lösung erarbeitet wurden (GD 79). Die Einfachheit des Modelles erschloss auf der einen Seite in rascher Folge Anwendungen in weiten Bereichen der Physik, das Modell erwies sich jedoch letztlich als unzureichend, um Details in zulänglich

quantitativer Weise zu erfassen: So werden zum Beispiel die Grundzustandsenergien neutraler Atome nur mit einer Genauigkeit von 15% (Fm) bis 30% (He) wiedergegeben.

Eine erste Korrektur, die Darstellung des Austauschtermes in niedrigster Ordnung, wurde von Dirac (D 30) vorgeschlagen. Diese erweiterte Variante (TFD-Modell) erwies sich jedoch ebenfalls als unzureichend.

Eine deutliche Verbesserung konnte durch die Einführung von Inhomogenitätskorrekturen erreicht werden. Die erste Inhomogenitätskorrektur zur Darstellung der kinetischen Energiedichte wurde schon recht früh durch v. Weizsäcker (W 35) eingeführt (TFDW-Modell), eine systematische Herleitung, und damit die Möglichkeit einer eingehenderen Diskussion, folgte jedoch mit einer beträchtlichen Verzögerung (K 57, K 67). Die erste numerische Lösung der TFDW-Variationsgleichungen für neutrale Edelgasatome und für das zweiatomige System N-N geben Tomishima und Yonei (TY 66, Y 71). In der Folge konnten diese Ansätze durch Arbeiten der Frankfurter Gruppe (GD 76, G 76, JGD 78, GTJD 79, GD 79, TGD 79, DGT 79, T 80, J 80, J 80a, G 80, S 80, TGD 80, DGHJLT 80, JGD 81, M 81, D 81) ausgebaut werden.

Die theoretische Fundierung der Dichtefunktionalmethoden gibt das Theorem von Hohenberg und Kohn (HK 64). Diese vielzitierte Arbeit ist der Ausgangspunkt für die Erarbeitung weiterer Korrekturen und Varianten. So wurde der nächste Inhomogenitätsbeitrag zu der kinetischen Energie-

dichte zwar schon in der ursprünglichen Arbeit von Kirzhnits (K 57) angegeben, doch mußte dieses Resultat leicht korrigiert werden (H 73, J 80).

Eine Inhomogenitätskorrektur des Austauschtermes wird zuerst im Rahmen der sogenannten $x_{\alpha\beta}$ -Methode (HDO 69) vorgeschlagen und von Sham (S 71) für den Grenzfall eines Systems mit nahezu konstanter Dichte, der von besonderem Interesse für Probleme der Festkörperphysik ist, näherungsweise abgeleitet. Sowohl in diesem Grenzfall (K 74, GRA 75, GR 76) als auch in dem Grenzfall einer genügend langsam veränderlichen, aber nicht nahezu konstanten Dichte (SBM 71, BSM 71) ergeben sich Schwierigkeiten bei der Berechnung der Inhomogenitätskorrektur des Austauschtermes. Die Schwierigkeiten konnten in dem letztgenannten Fall, der als Basis für die Diskussion atomarer und nuklearer Systeme dient, direkt behoben werden (GD 81a). In dem erstgenannten Falle muß man auf eine gleichzeitige Diskussion der Inhomogenitätskorrekturen des Korrelationsbeitrages zurückgreifen (GJL 76, GL 76).

Korrelationsbeiträge zu der Grundzustandsenergie des homogenen Elektronengases wurden für den Grenzfall hoher Dichten von einer Reihe von Autoren erarbeitet (M 50, GB 57, D 59, CM 64). Inhomogenitätskorrekturen wurden erstmals von Ma und Brueckner (MB 68) angegeben. In den letzten Jahren wurden verschiedene Versuche unternommen, die Berechnung der Korrelationsbeiträge im Falle inhomogener Systeme weiter zu verfolgen bzw. alternative Darstellungen der Korrelationsbeiträge zu gewinnen.

Zum Abschluß sei noch auf einige Übersichtsartikel verwiesen. Die mannigfaltigen Anwendungen der TF-Methode und ihrer ersten Erweiterungen sind in den Arbeiten von Gombas (G 49, G 56) und March (M 57) zusammengefasst. Zwei neuere Zusammenfassungen beschreiben speziell Anwendungen in der Festkörper- und Oberflächenphysik (L 73) sowie in der Molekülphysik (BD 81). Hinweise auf entsprechende Entwicklungen in der Kernphysik enthält der Bericht zu der 3. Arbeitstagung über Dichtefunktionalmethoden am Institut Laue-Langevin (S 81).

1.3 Dichtefunktionalmethoden für relativistische Coulomb-systeme

Im Gegensatz zu der Entwicklung von Dichtefunktionalmethoden für die Beschreibung nichtrelativistischer Systeme, ist die Diskussion relativistischer Systeme weniger zielstrebig verlaufen. Neben den Anwendungsmöglichkeiten in traditionellen Bereichen, wie die Beschreibung relativistischer, astrophysikalischer Systeme, hat die Bereitstellung von relativistischen Dichtefunktionalmethoden vor allem für die Diskussion von Abschirmungseffekten in Schwerionenstößen an besonderem Interesse gewonnen.

Ein relativistisches Äquivalent des einfachen Thomas-Fermi-Modelles (RTF) wurde schon 1932 von Vallarta und Rosen (VR 32) angegeben und kurz darauf von Jensen (J 33) erweitert. Dieses Modell ist jedoch zu singulär. Für

Coulombsysteme mit einer zentralen Punktladung ist die durch dieses Modell definierte Dichte nicht integrierbar (GTJD 79). Dieser Nachteil lässt sich beheben, indem man eine Zentralladung mit einer endlichen Ausdehnung benutzt (J 33). Diese pragmatische Lösung ist jedoch auf spezielle Anwendungen beschränkt, sie würde eine Diskussion allgemeinerer Probleme, wie die Aufstellung der Zustandsgleichung des relativistischen Elektronengases, nicht zulassen.

Neben der Frage der Behebung des singulären Verhaltens, erfordert ein zweiter Aspekt die Suche nach verbesserten relativistischen Modellen. Die Berechnung relativistischer Effekte setzt voraus, daß man eine Theorie zur Verfügung hat, die im nichtrelativistischen Grenzfall vernünftige Ergebnisse liefert. Dies ist, wie oben angedeutet, jedoch nur für die erweiterten TF-Modelle der Fall.

Erste Versuche, in das RTF-Modell Inhomogenitätskorrekturen einzuführen, wurden von Rudkjøbing (R 52) und Gilvarry (G 54) unternommen, jedoch nicht weiter verfolgt (AH 70). Tomishima (T 69) versucht das RTF-Modell durch Hinzufügung der nichtrelativistischen Weizsäcker-Korrektur zu verbessern. In vorherigen Arbeiten haben Groß und der Autor den Versuch unternommen (DGHJLT 80, G 80) die Gradientenentwicklungsmethode von Kirzhnits auf den relativistischen Fall zu erweitern (K 61). In dem ersten Durchgang mußten wir uns jedoch auf die Diskussion des schwachrelativistischen Grenzfalles (SRTFDW-Modell) im Rahmen der Foldy-

Wouthuysen Darstellung beschränken (GD 81). Mit diesem SRTFDW-Modell kann man die relativistische Grundzustandsenergiekorrekturen atomarer Systeme bis zu der Ladungszahl $Z \approx 80$ einigermaßen korrekt wiedergeben, für schwerere Systeme findet man jedoch wachsende Abweichungen.

1.4 Zielsetzung

In dieser Arbeit soll ein vollrelativistisches, erweitertes TF-Modell (RETF-Modell) vorgestellt werden. Es konnte bei dessen Herleitung auf die oben erwähnten Vorarbeiten zurückgegriffen werden.

Um den Boden für die weitergehende Diskussion vorzubereiten, werden in Abschnitt 2 noch einmal die wichtigsten Aspekte der nichtrelativistischen Gradientenentwicklung zusammengefasst. Dieser Abschnitt soll nicht nur die Details für spätere Vergleiche liefern, sondern enthält auch einen Teil der benötigten mathematischen Vorbereitungen für die folgenden Rechnungen. Abschnitt 3 gibt einen ebenfalls gestrafften Überblick über die bisher verfügbaren Varianten von RTF-Modellen. Der Kern der Arbeit ist Abschnitt 4, in dem die nicht unerheblichen Details der Herleitung des RETF-Modelles ausgebreitet werden. Eine erste Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse findet man in dem Abschnitt 4.6.

Es stellt sich heraus, daß infolge der Beiträge der negativen Energiezustände schon das einfache RTF-Modell eine

Korrektur erfährt, die im einzelnen in Abschnitt 4.2 dargelegt wird. Die weitere Auswertung des vollständigen Modelles wird in Abschnitt 5 behandelt.

Zur Nomenklatur, die in dieser Arbeit benutzt wird, ist das folgende zu bemerken: Bis einschließlich Abschnitt 2.4 werden die üblichen CGS-Einheiten benutzt, um den semi-klassischen Charakter der ersten Stufe der Gradientenentwicklung zu verdeutlichen. In diesem Abschnitt erfolgt jedoch der Übergang zu den praktischeren, atomaren Einheiten, die in den anschließenden Abschnitten ausschließlich benutzt werden.

Atomare Einheiten werden durch

$$e = m_e = \hbar = 1$$

charakterisiert. Die Lichtgeschwindigkeit hat in atomaren Einheiten wegen

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$$

den Wert der inversen Feinstrukturkonstanten (TPL 69)

$$c = 137.03602.$$

2. Die nichtrelativistische Gradientenentwicklung

2.1 Das Theorem von Hohenberg und Kohn

Wir betrachten ein System von A wechselwirkenden Fermionen, das durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W} + \hat{V} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.1)$$

beschrieben wird. Anstelle des Einteilchenpotentials $\hat{W}$ wollen wir uns je nach Situation ein Ein- oder Mehrzentren-Coulombpotential vorstellen

$$\begin{aligned} \hat{W} &\longrightarrow - \sum_i \frac{ze^2}{r_i} \\ &\longrightarrow - \sum_i \left\{ \frac{z_1 e^2}{|r_i - R_1|} + \frac{z_2 e^2}{|r_i - R_2|} \right\}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Das Wechselwirkungspotential ist für unsere Zwecke die Coulombabstoßung der Elektronen

$$\hat{V} \longrightarrow \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{|r_i - r_k|}. \quad (2.3)$$

Der Operator für die kinetische Energie beschreibt eine nichtrelativistische Situation

$$\hat{T} \longrightarrow - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i. \quad (2.4)$$

Definiert man die Einteilchen- und die Zweiteilchendichtematrizen ($m=1,2$) im Grundzustand des Systems

$$\begin{aligned} S^{(m)}(q_1 \dots q_m; q'_1 \dots q'_m) &= A! \binom{m}{A} \\ &\times \sum_{\alpha_{m+1} \dots \alpha_A} \int d^3 r_{m+1} \dots d^3 r_A \\ &\times \bar{\Phi}_0^*(q'_1 \dots q'_m, q_{m+1} \dots q_A) \bar{\Phi}_0(q_1 \dots q_A), \end{aligned} \quad (2.5)$$

wobei $\underline{q}$ die Orts- und Spinkoordinaten der Teilchen beschreibt, so kann man die Grundzustandsenergie in der folgenden Form darstellen

$$E_0 = \sum_{\underline{c}} \int d^3r \epsilon_0(\underline{q}) = \int d^3r \epsilon_0(\underline{r}). \quad (2.6)$$

Die Energiedichte ϵ_0 wird dabei traditionell in die Anteile

$$\epsilon_0(\underline{r}) = \tau(\underline{r}) + \nu(\underline{r}) + \nu_{ex}(\underline{r}) + \nu_{cor}(\underline{r}) \quad (2.7)$$

aufgespalten. Es sind

$$\begin{aligned} \tau(\underline{r}) = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha\alpha'} \int d^3r' \delta(\underline{r}-\underline{r}') \delta_{\alpha,\alpha'} \\ & \times [\Delta_r s^{(1)}(\underline{q}, \underline{q}')] \end{aligned} \quad (2.7a)$$

die kinetische Energiedichte,

$$\begin{aligned} \nu(\underline{r}) = & \sum_{\alpha} [W(\underline{q}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha'} \int d^3r' \\ & \times V(\underline{q}, \underline{q}') s^{(1)}(\underline{q}')] s^{(1)}(\underline{q}) \end{aligned} \quad (2.7b)$$

die potentielle Energiedichte,

$$\begin{aligned} \nu_{ex}(\underline{r}) = & -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'} \int d^3r' V(\underline{q}, \underline{q}') \\ & \times s^{(1)}(\underline{q}, \underline{q}') s^{(1)}(\underline{q}', \underline{q}) \end{aligned} \quad (2.7c)$$

die Austauschenergiedichte,

$$\begin{aligned} \nu_{cor}(\underline{r}) = & \frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'} \int d^3r' V(\underline{q}, \underline{q}') s^{(2)}(\underline{q}, \underline{q}'; \underline{q}, \underline{q}') \\ & - \nu(\underline{r}) - \nu_{ex}(\underline{r}) + \sum_{\alpha} W(\underline{q}) s^{(1)}(\underline{q}) \end{aligned} \quad (2.7d)$$

die Korrelationsenergiedichte.

Aus der Theorie der Dichteoperatoren (M 66) ist bekannt, daß die Berechnung der Dichtematrizen die Lösung eines gekoppelten Systems von Gleichungen erfordert, das erst mit der A-Teilchendichtematrix abbricht.

Im Gegensatz zu dieser direkten Darstellung der Grundzustandsenergie konnten Hohenberg und Kohn (HK 64) das folgende Theorem beweisen:

Der Erwartungswert des Hamiltonoperators im Grundzustand ist ein eindeutiges, stetiges Funktional des Erwartungswertes des Einteilchendichteoperators im Grundzustand.

Das Theorem impliziert keineswegs die Form des Funktional. Es kann beliebig kompliziert sein. Es impliziert jedoch die Universalität der Darstellung. Das Funktional ist bei einem Hamiltonoperator mit Ein- und Zweiteilchenwechselwirkung bis auf die Form der Wechselwirkung für jedes System gleich.

Das Theorem hat eine kontroverse Diskussion ausgelöst. Eine Zusammenfassung der gegensätzlichen Standpunkte findet man bei Mikolas und Tomasek (MT 77). In dieser Veröffentlichung wird auch der vorläufig letzte, konzise mathematische Beweis, sowie eine Erweiterung des Theorems auf die Form

Der Erwartungswert jedes Operators ist ein eindeutiges, stetiges Funktional des Erwartungswertes des Einteilchenoperators.

angegeben. Damit wäre das Theorem sowohl für beliebige Observable als auch für angeregte Zustände gültig.

In der Arbeit von Hohenberg und Kohn werden schon die Fälle diskutiert, für die man heute eine genäherte Darstellung des geforderten Funktionals zur Verfügung hat. Faßt man die Energiedichte (2.7) in der Form:

$$\begin{aligned} E_0(\underline{r}) &= v(\underline{r}) + g(\underline{r}) \\ g(\underline{r}) &= \tau(\underline{r}) + v_{ex}(\underline{r}) + v_{cor}(\underline{r}) \end{aligned} \quad (2.8)$$

zusammen, so ergibt sich:

- a) Für ein System mit kleinen Abweichungen von einer uniformen Dichte

$$g(\underline{r}) = g_0 + \delta g(\underline{r}) \quad (2.9)$$

kann man g in eine Potenzreihe in der Dichteabweichung entwickeln

$$\begin{aligned} g[g] &= g_0(g_0) + \sum_{\alpha\beta} \int d^3r' K(q, q') \\ &\times \delta g(\underline{r}) \delta g(\underline{r}'). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Hierbei ist g_0 die Dichtefunktion des homogenen Systems (e.g. homogenes Elektronengas). Die Größe K kann direkt mit der verallgemeinerten, dielektrischen Funktion (FW 71) verknüpft werden

$$K(q, q') \equiv K(\underline{r}, \underline{r}')$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \, K(\underline{k}) e^{-i \underline{k} \cdot (\underline{r} - \underline{r}')} ,$$

$$K(\underline{k}) = \frac{2\pi}{k^2} \left[\frac{1}{\epsilon(\underline{k}) - 1} \right] . \quad (2.11)$$

Für Auswertungen dieses Ansatzes (im Bereich der Festkörperphysik) beschränkt man sich im allgemeinen auf die bekannte dielektrische Funktion in der Random-Phase-Näherung. Die Betrachtung nichtlinearer Responseeffekte ist jedoch im Prinzip möglich.

b) Für Systeme mit einer genügend langsam veränderlichen, aber nicht notwendigerweise beinahe konstanten Dichte erhält man eine geeignete Darstellung des gesuchten Funktional mit Hilfe der Gradientenentwicklung (K 57). Diese Entwicklung hat die Form

$$\begin{aligned} g[s] = & g_0(s(\underline{r})) + g_2(s) (\nabla s)^2 \\ & + \left\{ g_{42} (\Delta s)^2 + g_{43} \Delta s (\nabla s)^2 \right. \\ & \left. + g_{44} (\nabla s)^2 (\nabla s)^2 \right\} + \dots \quad (2.12) \end{aligned}$$

Die Koeffizienten

$$g_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta}(s(\underline{r}))$$

sind hierbei Funktionen der Dichte.

Die Frage nach der Konvergenz einer derartigen Entwicklung konnte bis heute noch nicht geklärt werden. Als einfaches Kriterium für die Konvergenz gelten die Aussagen

$$|\nabla g(r)|/g(r) < k_F(r)$$

$$|\partial_i \partial_j g(r)|/|\nabla g(r)| < k_F(r).$$

Hierbei ist $k_F(r)$ der ortsabhängige Fermi-Impuls des Systems (siehe Abschnitt 2.4).

Optimalere Darstellungen erhofft man sich letztlich von einer partiellen Resummation der angegebenen Entwicklungen, doch ist dieses Ziel bisher noch nicht erreicht worden.

In den folgenden Abschnitten wird die Herleitung der Entwicklung (2.12) in einigem Detail ausgeführt und zwar unter Vernachlässigung der Korrelationsbeiträge. Man beschränkt sich damit auf eine Dichtefunktionaldarstellung des Hartree-Fock Limits.

2.2 Darstellung des Dichteoperators

Mit der Beschränkung auf eine Darstellung der Hartree-Fock Situation kann man auf einfache Weise eine geeignete Darstellung der Einteilchendichtematrix gewinnen (K 67). Wir gehen von der formalen Hartree-Fock Variationsgleichung aus

$$\hat{h}_{\text{eff}} |\alpha\rangle = e_\alpha |\alpha\rangle, \quad (2.13)$$

wobei der effektive Einteilchenhamiltonoperator $\hat{h}_{\text{eff}}$ die kinetische Energie und das nichtlokale Hartree-Fock Potential $\hat{v}_{\text{eff}}$ enthält. In der Ortsdarstellung haben wir

$$\begin{aligned} \langle q | \hat{t} | \alpha \rangle + \sum_{\alpha'} \int d^3 r' \langle q | \hat{v}_{\text{eff}} | q' \rangle \\ \times \langle q' | \alpha \rangle = e_{\alpha} \langle q | \alpha \rangle. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Die Einteilchendichtematrix hat in diesem Falle die Form

$$\begin{aligned} g(q, q') &\equiv g^{(1)}(q, q') = \langle q | \hat{g} | q' \rangle \\ &= \sum_{\alpha} n_{\alpha} \langle q | \alpha \rangle \langle \alpha | q' \rangle. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Die Besetzungszahlen n_{α} haben den Wert 1 für Zustände unterhalb des Ferminiveaus ϵ_F und den Wert Null für Zustände oberhalb dieses Niveaus. Man kann sie somit durch die Standardstufenfunktion ausdrücken

$$g(q, q') = \sum_{\alpha} \Theta(\epsilon_F - e_{\alpha}) \langle q | \alpha \rangle \langle \alpha | q' \rangle,$$

beziehungsweise zu der entsprechenden Operatorform übergehen

$$g(q, q') = \sum_{\alpha} \langle q | \Theta(\epsilon_F - \hat{h}_{\text{eff}}) | \alpha \rangle \langle \alpha | q' \rangle.$$

Definiert man noch das relative Fermipotential

$$\hat{\epsilon}_F = \epsilon_F - \hat{v}_{\text{eff}}, \quad (2.16)$$

so erhält man unter Benutzung der Vollständigkeit der

Einteilchen Hartree-Fock-Basis die endgültige Form der Dichtematrix

$$S(q, q') = \langle q | \Theta(\hat{\epsilon}_F - \hat{t}) | q' \rangle \quad (2.17a)$$

mit dem Dichteoperator

$$\hat{S} = \Theta(\hat{\epsilon}_F - \hat{t}). \quad (2.17b)$$

Sowohl für die Berechnung der Dichtematrix (2.17a), als auch für die Berechnung der kinetischen Energiedichte, die man in der Form

$$\tau(q) = \frac{1}{2} \langle q | (\hat{S} \hat{t} + \hat{t} \hat{S}) | q \rangle \quad (2.18)$$

angeben kann, als auch für die Berechnung der Austauschenergiedichte (2.7c) kann man die Entwicklung nach ebenen Wellen benutzen. So erhält man zum Beispiel für (2.17a)

$$S(q, q') = \sum_{m_s} \int d^3k \langle q | \Theta(\hat{\epsilon}_F - \hat{t}) | \underline{k} m_s \rangle \times \langle \underline{k} m_s | q' \rangle. \quad (2.19)$$

Die ebenen Wellenzustände sind Eigenfunktionen des kinetischen Energieoperators

$$\hat{t} | \underline{k} m_s \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} | \underline{k} m_s \rangle. \quad (2.20)$$

Das Problem, das sich hiermit zur Diskussion stellt, ist die Auswertung der Matrixelemente einer operatorwertigen Funktion, für deren Argumente keine Vertauschbarkeit vorausgesetzt werden kann

$$[\hat{\epsilon}_F, \hat{t}] \neq 0. \quad (2.21)$$

Die Auflösung dieses Problems, die in dem nächsten Abschnitt skizziert wird, ergibt die erste Stufe der Gradientenentwicklung.

2.3 Operatoralgebra 1

Die Aufgabe, die in diesem Abschnitt betrachtet werden soll, lautet:

Bestimme

$$f(\hat{a} + \hat{b})|a\rangle$$

für den Fall, daß $|a\rangle$ ein Eigenzustand des Operators $\hat{a}$ ist und die Operatorargumente $\hat{a}$ und $\hat{b}$ nicht vertauschbar sind.

Die allgemeine Lösung dieser Aufgabe wurde schon in früheren Arbeiten (GTJD 79, G 80) ausführlich diskutiert, so daß hier eine abgekürzte Darstellung ausreicht.

Man geht von der Laplacedarstellung

$$f(\hat{a} + \hat{b}) = \int d\lambda \, c(\lambda) \exp[\lambda(\hat{a} + \hat{b})], \quad (2.22)$$

sowie der Faktorisierung des Exponentialoperators

$$\exp[\lambda(\hat{a} + \hat{b})] = \exp[\lambda\hat{b}] \hat{K}(\lambda) \exp[\lambda\hat{a}] \quad (2.23)$$

aus. Für den Operator $\hat{K}$ ergibt sich die Differentialgleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{K}}{\partial \lambda} &= [\hat{a}, \hat{K}] + \exp[-\lambda\hat{b}] \\ &\times [\hat{a}, \exp[\lambda\hat{b}]] \hat{K}, \end{aligned} \quad (2.24)$$

mit der Randbedingung $\hat{K}(\lambda=0)=1$. Entwickelt man den Operator

$\hat{K}$ in eine Potenzreihe in λ

$$\hat{K}(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \hat{O}_n, \quad (2.25)$$

so erhält man mit der Definition des Mehrfachkommutators

$$\hat{C}_n = \frac{(-1)^n}{n!} [\hat{b}, [\hat{b}, [\hat{b} \dots [\hat{b}, \hat{a}] \dots]], \quad (2.26a)$$

oder in rekursiver Form

$$\begin{aligned} \hat{C}_n &= -\frac{1}{n} [\hat{b}, \hat{C}_{n-1}] \\ \hat{C}_1 &= -[\hat{b}, \hat{a}] \end{aligned} \quad (2.26b)$$

aus der Differentialgleichung (2.24) die Rekursionsformel

$$\hat{O}_{n+1} = \frac{1}{(n+1)} \{ [\hat{a}, \hat{O}_n] + \sum_{i=1}^n \hat{C}_i \hat{O}_{n-i} \} \quad (2.27)$$

mit den Anfangswerten

$$\hat{O}_0 = 1, \quad \hat{O}_1 = 0. \quad (2.28)$$

Die Wirkung der operatorwertigen Funktion $f(\hat{a}+\hat{b})$ auf einen Eigenzustand des Operators $\hat{a}$ kann nun unter Benutzung der Relationen

$$\begin{aligned} \exp[\lambda(\hat{a}+\hat{b})] |a\rangle &= \exp[\lambda\hat{b}] \hat{K}(\lambda) \exp[\lambda\hat{a}] |a\rangle \\ &= \exp[\lambda(\hat{a}+\hat{b})] \hat{K}(\lambda) |a\rangle, \end{aligned} \quad (2.29)$$

sowie der Definition der Ableitungen

$$\begin{aligned} f^{(n)}(\hat{Q}) &= \frac{d^n f(\hat{Q})}{d\hat{Q}^n} \\ &= \int d\lambda \, c(\lambda) \lambda^n \exp[\lambda\hat{Q}] \end{aligned} \quad (2.30)$$

in der Form angegeben werden

$$f(\hat{a} + \hat{b}) = \sum_{n=0}^{\infty} f^{(n)}(a + \hat{b}) \hat{O}_n |a\rangle. \quad (2.31)$$

Das Argument der Funktionen $f^{(n)}$ enthält gemäß (2.29) nur die Eigenwerte des Operators $\hat{a}$.

Zur Auswertung der Entwicklung (2.31) für den Fall

$$f \rightarrow \Theta, \quad \hat{a} \rightarrow -\hat{t}, \quad \hat{b} \rightarrow \hat{\epsilon}_F$$

ist es am einfachsten, die folgende Überlegung zu benutzen.

Wir nehmen an, daß das Hartree-Fock Potential durch eine lokale Parametrisierung dargestellt wird, die so beschaffen ist, daß die besetzten Hartree-Fock Orbitale (2.13) beliebig genau reproduziert werden. Wir haben dann in der Ortsdarstellung

$$\langle \underline{q} | \hat{\epsilon}_F | \underline{q}' \rangle = \epsilon_F(\underline{q}) \delta(\underline{q} - \underline{q}') \quad (2.32)$$

ein äquivalentes lokales Potential. Da diese Größe im Endeffekt eliminiert wird, ist eine explizite Kenntnis von $\epsilon_F(\underline{q})$ nicht erforderlich.

Die Auswertung der Kommutatoren (2.26) und (2.27) kann nun in direkter Weise durchgeführt werden. Sie ergeben Gradienten des äquivalenten lokalen Potentials, wie zum Beispiel

$$\begin{aligned} \hat{O}_2 &\rightarrow \frac{1}{2!} \frac{\hbar^2}{m} \left\{ \frac{1}{2} \Delta \epsilon_F + \underline{\nabla} \epsilon_F \cdot \underline{\nabla} \right\} \\ \hat{O}_3 &\rightarrow \frac{1}{3!} \left[\frac{\hbar^4}{m^2} \left\{ \frac{1}{4} \Delta^2 \epsilon_F + \underline{\nabla} (\Delta \epsilon_F) \cdot \underline{\nabla} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{i,j} (\partial_i \partial_j \epsilon_F) \partial_i \partial_j \right\} + \frac{\hbar^2}{m} (\underline{\nabla} \epsilon_F)^2 \right]. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Man erkennt an dieser Stelle als formalen Entwicklungsparameter die Plancksche Konstante und man sortiert entsprechend der Gleichung (2.12) die Entwicklung nach der Ordnung der Ableitungen von ϵ_F .

Beschränkt man sich auf die Bestimmung bis zur zweiten Ordnung (dies entspricht im Endeffekt dem TFDW-Modell), so sind nur die Terme $\hat{O}_2$ bis $\hat{O}_4$ zu berechnen. In atomaren Einheiten ($\hbar = m_e = e = 1$) erhält man zusätzlich zu $\hat{O}_2$

$$\begin{aligned}\hat{O}_3 &\leadsto \frac{1}{3!} \left\{ \sum_{ij} (\partial_i \partial_j \epsilon_F) \partial_i \partial_j + (\nabla \epsilon_F)^2 \right\} \\ \hat{O}_4 &\leadsto \frac{3}{4!} \sum_{ij} (\partial_i \epsilon_F) (\partial_j \epsilon_F) \partial_i \partial_j .\end{aligned}\quad (2.34)$$

Zur Berechnung der nächsten Korrektur (der vierten Ordnung) sind die Beiträge bis $\hat{O}_8$ zu berücksichtigen (J 80).

2.4 Die Gradientenentwicklung

Im weiteren ist nur noch die Entwicklung, die in Abschnitt 2.3 angedeutet wurde, in die allgemeine Darstellung von Abschnitt 2.2 einzusetzen. Dieser Rechengang soll nur durch ein Beispiel illustriert werden. Für die Dichte erhält man gemäß (2.19) für $\underline{q}=\underline{q}'$ und nach Ausführung der Summation über die Spinquantenzahl den Ausdruck

$$\begin{aligned}S(\underline{r}) &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3k \left\{ \Theta(\epsilon_F(\underline{r}) - \frac{k^2}{2}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2!} \delta^{(1)}(\epsilon_F(\underline{r}) - \frac{k^2}{2}) \left[\frac{1}{2} \Delta \epsilon_F(\underline{r}) \right] \right\}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + i \nabla \epsilon_F(\underline{r}) \cdot \underline{k}] + \frac{1}{3!} \delta^{(2)}(\epsilon_F(\underline{r}) - \frac{k^2}{2}) \\
& \times [\sum_{ij} (\partial_i \partial_j \epsilon_F(\underline{r})) k_i k_j + (\nabla \epsilon_F(\underline{r}))^2] \\
& + \frac{1}{4!} \delta^{(3)}(\epsilon_F(\underline{r}) - \frac{k^2}{2}) [-3 \sum_{ij} (\partial_i \epsilon_F(\underline{r})) \\
& \times (\partial_j \epsilon_F(\underline{r})) k_i k_j] \}. \quad (2.35)
\end{aligned}$$

Es ist noch einmal zu betonen, daß nur Terme bis zur zweiten Ordnung berücksichtigt wurden und daß atomare Einheiten benutzt werden.

Die Winkelintegration im Impulsraum lässt sich direkt durchführen, zur Integration über die Ableitungen der δ -Funktion benutzt man nach einer geeigneten Substitution die allgemeine Formel

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta^{(n)}(x) dx = (-1)^n f^{(n)}(x=0). \quad (2.36)$$

Man führt anstelle des Fermipotentials $\epsilon_F(\underline{r})$ zweckmäßigerweise den Fermi-Impuls

$$k_F(\underline{r}) = [2 \epsilon_F(\underline{r})]^{1/2} \quad (2.37)$$

ein und erhält in dieser Größe das Endergebnis

$$\mathcal{G}(\underline{r}) = \frac{1}{3\pi^2} k_F^3 - \frac{1}{96\pi^2} \left\{ \frac{(\nabla k_F^2)^2}{k_F^3} - 6 \frac{\Delta k_F^2}{k_F} \right\}. \quad (2.38)$$

In ganz analoger Weise erhält man für die kinetische Energiedichte in zweiter Ordnung

$$\tau(\underline{r}) = \frac{1}{10\pi^2} k_F^5 - \frac{1}{64\pi^2} \left\{ \frac{(\nabla k_F^2)^2}{k_F} + \frac{4}{3} k_F \Delta k_F^2 \right\}, \quad (2.39)$$

sowie, nach einer längeren Rechnung unter vorsichtiger Beachtung der Reihenfolge der anstehenden Integrationen (GD 81a), für die Austauschenergiedichte

$$v_{ex}(\underline{r}) = -\frac{1}{4\pi^3} k_F^4 - \frac{1}{576\pi^2} \frac{(\nabla k_F^2)^2}{k_F^3}. \quad (2.40)$$

Die Gleichungen (2.38) - (2.40) haben einen semiklassischen Charakter. Wir haben, in Analogie zu den Formeln der WKB-Näherung, ein Umkehrpunktproblem. Nach (2.16), (2.32) und (2.37) gilt

$$k_F(\underline{r}) = [2(\epsilon_F - v_{eff}(\underline{r}))]^{1/2}. \quad (2.41)$$

Der Fermi-Impuls ist nur definiert, wenn $\epsilon_F - v_{eff}(\underline{r}) \geq 0$ ist. Es wird bei einem attraktiven Potential, das asymptotisch verschwindet

$$v_{eff}(\underline{r}) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} 0,$$

eine Fläche geben, ausserhalb deren diese Bedingung nicht erfüllt ist.

Man umgeht das Umkehrpunktproblem, beziehungsweise die Notwendigkeit, Fortsetzungsformeln zu diskutieren, indem man in den Gleichungen (2.39) und (2.40) den unbekannten Fermi-Impuls Ordnung für Ordnung zugunsten der Dichte eliminiert. Die Elimination liefert die gesuchte Gradientenentwicklung in zweiter Ordnung

$$\begin{aligned} \tau(r) = & \frac{3}{10} [3\pi^2]^{2/3} s^{5/3} \\ & + \frac{1}{72} \left\{ \frac{1}{s} (\nabla s)^2 - 6 \Delta s \right\} \end{aligned} \quad (2.42a)$$

$$\begin{aligned} v_{ex}(r) = & -\frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} s^{4/3} \\ & - \frac{1}{12\pi [3\pi^2]^{1/3} s^{1/3}} \left\{ \frac{19}{36s} (\nabla s)^2 - \Delta s \right\}. \end{aligned} \quad (2.42b)$$

Da nur die integrierten Größen eine physikalische Bedeutung haben, kann man die Energiebeiträge

$$\int d^3r \tau(r) \quad \text{und} \quad \int d^3r v_{ex}(r)$$

unter der Annahme, daß die Dichte für $r \rightarrow \infty$ verschwindet, mit Hilfe der Green'schen Theoreme in die Form (2.12) bringen. Man erhält

$$\tau(r) = c_1 s^{5/3} + c_3 \frac{1}{s} (\nabla s)^2 \quad (2.43a)$$

$$v_{ex}(r) = -c_2 s^{4/3} - c_4 \frac{1}{s^{4/3}} (\nabla s)^2. \quad (2.43b)$$

Die Koeffizienten

$$c_1 = \frac{3}{10} [3\pi^2]^{2/3} = 2.87123$$

$$c_2 = \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} = .73856$$

$$c_3 = \frac{1}{72} = .01389$$

$$c_4 = \frac{1}{[3\pi^2]^{1/3}} \frac{7}{432\pi} = .00167$$

deuten eine vernünftige Konvergenzrate an, doch sei noch einmal betont, daß diese Aussage nicht ausreicht, um die formale Konvergenz zu garantieren.

2.5 Diskussion

Anstelle einer allgemeinen Diskussion der gewonnenen Ergebnisse, die in der Literatur ausgiebig verfolgt werden kann (D 81), möchte ich mich auf einige konkrete Bemerkungen zur Anwendung beschränken. In der Anwendung kann man zwei Optionen unterscheiden.

Option 1: Man gewinnt aus der Darstellung (2.7) mit Hilfe von (2.43) und dem Variationsprinzip

$$\delta_S \int d^3r \{ \epsilon_0^{(2)}(r) - V_0 g(r) \} = 0 \quad (2.44)$$

mit der Nebenbedingung

$$\int d^3r g(r) = A \quad (2.45)$$

einen Satz von Euler-Lagrange-Gleichungen zur Bestimmung der Grundzustandsdichte. Die so bestimmte Dichte ergibt direkt die Grundzustandsenergie und kann zur Berechnung weiterer Größen benutzt werden. Einzelheiten solcher Rechnungen findet man in (GD 79, G 80, S 80, SGD 81).

Einige noch nicht veröffentlichte Ergebnisse (SGD 81) für neutrale atomare Systeme sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Tabelle zeigt die Grundzustandsenergien, die mit der Lösung der TFDW-Variationsgleichungen berechnet wurden, im Vergleich zu Hartree-Fock Resultaten (CR 74). Die erste Spalte der TFDW-Resultate entspricht dem kinetischen Energiefunktional (2.43a). Für die Ergebnisse der zweiten Spalte wurde der in der Literatur erarbeitete Korrektur-

faktor (YT 65, SBM 75, GD 79)

$$\frac{1}{72g} (\nabla s)^2 \longrightarrow \frac{\lambda}{72g} (\nabla s)^2 \quad (2.46)$$

$$\lambda_{\text{opt}} = 1.8,$$

der den Effekt der vernachlässigten Terme beschreiben soll, benutzt. Die Übereinstimmung dieser Ergebnisse mit den Hartree-Fock Resultaten ist über den gesamten Bereich von Ladungszahlen besser als 0.4%.

Zur Lösung der Variationsgleichungen wurde auf das Programm COLSYS zurückgegriffen. Dieses Programm (M 81) löst Systeme von nichtlinearen Differentialgleichungen durch die Kollokationsmethode auf der Basis von Spline-Darstellungen.

Option 2: Man verzichtet auf die Darstellung der kinetischen Energie und benutzt nur die Darstellung des Austauschtermes (2.43b) zur Gewinnung von Orbitalbestimmungsgleichungen vom Hartree-Fock-Slater Typ

$$\begin{aligned} \delta \varphi^* \left[-\frac{1}{2} \sum_{n_{\text{occ}}} \int d^3r \varphi_n^*(r) \Delta \varphi_n(r) \right. \\ \left. + \int d^3r \{ v(r) + v_{\text{ex}}(r) \} - \sum_{n_{\text{occ}}} \epsilon_n \right. \\ \left. \times \int d^3r \varphi_n^*(r) \varphi_n(r) \right] = 0, \\ g(r) = \sum_{n_{\text{occ}}} \varphi_n^*(r) \varphi_n(r). \end{aligned} \quad (2.47)$$

Berücksichtigt man zusätzlich eine geeignete Dichtefunktionaldarstellung des Korrelationsanteils, so erhält man einen Satz von selbstkonsistenten Orbitalgleichungen, der

über den Hartree-Fock Limit hinausgeht. Dieser Zugang wird als das Hohenberg-Kohn-Sham Schema bezeichnet.

Zur Berechnung von Korrelationsdiagrammen (Orbitalenergien als Funktion des internuklearen Abstandes) zweiatomiger Systeme bietet sich eine Kombination der Optionen 1 und 2 an, da für diesen Fall auf Grund der Zweizentrengeometrie Hartree-Fock-Slater-ähnliche Rechnungen schon relativ aufwendig sind. Man bestimmt die Dichte aus den Variationsgleichungen (2.44) und setzt sie in die Orbitalgleichungen (2.47) ein. Die durch Lösung dieser effektiven Schrödingergleichung ohne iterativen Aufwand gewonnenen Orbitalenergien stimmen, soweit Vergleichsmöglichkeiten bestehen, sehr gut mit Hartree-Fock Ergebnissen überein (DTG 79, TGD 79, TGD 80).

3. Relativistische Ansätze

3.1 Das relativistische Thomas-Fermi-Modell

Die Erweiterung des Gültigkeitsbereiches des Theorems von Hohenberg und Kohn auf relativistische Systeme wurde von Rajagopal (R 78) nachgewiesen. Es erscheint somit sinnvoll, die nichtrelativistischen Modelle, die in Abschnitt 2 diskutiert wurden, auf relativistische Situationen zu übertragen. Wir beginnen diese Diskussion mit der Untersuchung des einfachen Thomas-Fermi Modelles.

TF-Modelle ohne Gradientenkorrekturen lassen sich auf einfache Weise gewinnen (G 56). Berücksichtigt man in den Ausführungen in Abschnitt 2 nur die Terme, die sich unter Voraussetzung der Vertauschbarkeit

$$[\hat{t}, \hat{\epsilon}_F] \stackrel{!}{=} 0 \quad (3.1)$$

ergeben, so ist die Dichte durch die Zustandssumme

$$\begin{aligned} \rho(\underline{r}) &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3k \, \Theta(\epsilon_F(\underline{r}) - \frac{k^2}{2}) \\ &= \frac{1}{3\pi^2} k_F^3(\underline{r}) \end{aligned} \quad (3.2)$$

bestimmt. Entsprechend berechnet sich die kinetische Energiedichte durch die Spur

$$\begin{aligned} \tau(\underline{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int k^2 d^3k \, \Theta(\epsilon_F(\underline{r}) - \frac{k^2}{2}) \\ &= \frac{1}{10\pi^2} k_F^5(\underline{r}). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Dieses Argument läßt sich direkt auf den relativistischen Fall übertragen (VR 32, J 33). Bei der Berechnung der Zustandssumme sind alle Zustände bis zu dem lokalen Fermi-Impuls $k_F(\underline{r})$, der jetzt mit der lokalen Fermienergie durch

$$\epsilon_F(\underline{r}) = [c^2 k_F^2(\underline{r}) + c^4]^{1/2} \quad (3.4)$$

verknüpft ist, zu berücksichtigen. Für die Dichte erhält man das klassische Ergebnis

$$\begin{aligned} g_{rel}(\underline{r}) &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3k \Theta(\epsilon_F(\underline{r}) - \epsilon) \\ &= \frac{1}{3\pi^2} k_F^3(\underline{r}). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Die kinetische Energie ist nach der relativistischen Formel

$$\begin{aligned} \tau_{rel}(\underline{r}) &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3k \Theta(\epsilon_F(\underline{r}) - \epsilon) \\ &\quad \times \{ [c^2 k^2 + c^4]^{1/2} - c^2 \} \end{aligned} \quad (3.6)$$

zu berechnen. Die Auswertung des Integrals bietet keine Schwierigkeiten. Mit der Definition

$$x = \frac{k_F(\underline{r})}{c} \quad (3.7)$$

lautet das Ergebnis

$$\begin{aligned} \tau_{rel}(\underline{r}) &= \frac{c^5}{\pi^2} \left\{ \frac{1}{4} \left[x(x^2 + \frac{1}{2}) [1 + x^2]^{1/2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{2} \operatorname{Arsinh} x \right] - \frac{1}{3} x^3 \right\}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

In dem Grenzfall $x \ll 1$ erhält man als führenden Term den Ausdruck (3.3). Zur Elimination des unbekannten Fermi-

Impulses ist nur (3.7) durch

$$X = \frac{[3\pi^2]^{1/3}}{c} g^{1/3} \quad (3.9)$$

zu ersetzen.

Zum Vergleich mit dem klassischen TF-Modell bezieht man sich zweckmäßigerweise auf die TF-Variationsgleichungen, die man mit dem Variationsprinzip (2.44) unter Berücksichtigung der Poissongleichung

$$\Delta V = -4\pi g \quad (3.10)$$

erhält. Die nichtrelativistische Variationsgleichung des TF-Modelles lautet (G 56)

$$\begin{aligned} \Delta V &= \mathcal{L} [V_0 - V]^{3/2}, \\ \mathcal{L} &= -\frac{8\sqrt{2}}{3\pi} . \end{aligned} \quad (3.11)$$

Für neutrale Systeme ist der Lagrange Multiplikator V_0 gleich Null. Im relativistischen Fall erhält man für neutrale Systeme (VR 32, J 33) auf der Basis von (3.8)

$$\Delta V_{rel} = \mathcal{L} [-V_{rel}]^{3/2} \left[1 - \frac{V_{rel}}{2c^2} \right]^{3/2}. \quad (3.12)$$

Der Korrekturterm führt jedoch, wie schon von Jensen (J 33) betont wurde, auf eine nichtintegriable Dichte.

Mit der Erwartung, daß sich das Potential V in der Umgebung einer Punktladung am Koordinatenursprung wie

$$- 1/r$$

verhält, folgt aus (3.10) und (3.12) für das Verhalten der Dichte an dieser Stelle

$$S_{RTF}(\underline{r}) \xrightarrow{r \rightarrow 0} \frac{1}{r^2}. \quad (3.13)$$

Die Dichte kann nicht normiert werden

$$\int d^3r S_{RTF}(\underline{r}) \longrightarrow \infty. \quad (3.14)$$

Diese Aussage läßt sich noch verschärfen: Die Differentialgleichung (3.12) hat im Falle von Punktladungsrandbedingungen keine Lösung. Randbedingungen für die Lösung der nichtlinearen Differentialgleichungen (3.11) und (3.12) formuliert man am einfachsten durch Einführung der TF-Abschirmfunktion

$$V(\underline{r}) = -\frac{z}{r} \phi(\underline{r}). \quad (3.15)$$

Die Differentialgleichung (3.11) ist mit den Randbedingungen

$$\phi(0) = 1 \quad (3.16a)$$

$$\phi(\infty) = 0, \quad (3.16b)$$

die neutrale Systeme mit einer Punktladung am Koordinatenursprung beschreiben, verträglich. Für die Differentialgleichung (3.12) folgt mit der Substitution (3.15) für eine kugelsymmetrische Lösung zunächst

$$\frac{z}{r} \frac{d^2 \phi}{dr^2} = -2 \left[\frac{z \phi}{r} \right]^{3/2} \left[1 + \frac{z \phi}{2c^2 r} \right]^{3/2}. \quad (3.17)$$

In der Umgebung der Punktladung gilt somit

$$\frac{d^2\phi}{dr^2} \propto \frac{\phi^3}{r^2}, \quad (3.18)$$

oder unter Berücksichtigung von (3.16a)

$$\frac{d^2\phi}{dr^2} \propto \frac{1}{r^2} \quad (3.19)$$

Die eindeutige Lösung dieser Differentialgleichung

$$\phi(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} \ln r + Br + C \quad (3.20)$$

steht in offensichtlichem Widerspruch zu (3.16a).

Wie schon in der Einleitung angedeutet wurde, läßt sich der Defekt des einfachen relativistischen TF-Modelles durch die Ersetzung der Punktladung durch eine endliche Ladungsverteilung beheben. Da jedoch der Kernradius um einen Faktor 10^{-4} kleiner ist als der atomare Radius, ist zu erwarten, daß Ergebnisse auch in diesem Fall durch das Einsetzen des inkorrekten Verhaltens der Dichte verfälscht werden. Es wird sich in Abschnitt 4 zeigen, daß die Ansätze (3.5) und (3.6) trotz ihrer Plausibilität nicht korrekt sind. Bei einer sorgfältigeren Betrachtung treten die angedeuteten Schwierigkeiten nicht auf.

Zum Abschluß dieses Abschnittes sei noch erwähnt, daß in Parallele zu der Berechnung der relativistischen, kinetischen Energiedichte die relativistische Austauschenergiedichte in niedrigster Ordnung diskutiert werden kann (GR 79).

3.2 Erste Korrekturversuche

Durch die Berücksichtigung von Gradientenkorrekturen im relativistischen Fall erhofft man die Behebung der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Singularität. Man stützt sich dabei auf eine vermutliche Analogie zu dem nichtrelativistischen Fall. Die nichtrelativistische TF-Dichte ist an der Stelle von Punktladungen ebenfalls singulär (jedoch integrabel)

$$S_{TF} \xrightarrow{r \rightarrow 0} \frac{1}{r^{3/2}}, \quad (3.21)$$

die entsprechende TFDW-Dichte ist hingegen an dieser Stelle endlich

$$S_{TFDW} \xrightarrow{r \rightarrow 0} \text{const.} \quad (3.22)$$

Eine einfache Modifikation der Gleichung (3.12) wurde von Rudkjøbing (R 52, G 54) vorgeschlagen. Rudkjøbing berechnet die Zustandsdichte eines (nichtwechselwirkenden) relativistischen Systems, indem er von der einmal differenzierten Form der Diracgleichung ausgeht. Dieser Differentialgleichung (T 34), in der die kleinen und großen Komponenten explizit durch den Spin-Bahn-Term verkoppelt sind, kann die Form der Zustandssumme in Abhängigkeit von dem Potential und dem Spin-Bahn-Term direkt entnommen werden. In Modifikation von (3.12) erhält man für den Fall neutralere Systeme

$$\Delta V_{rel} = -\frac{4}{3\pi c^2} \left[(c^2 - V_{rel})^2 - c^4 - \left(r \frac{dV_{rel}}{dr} \right)^2 \right]^{3/2}. \quad (3.23)$$

Bei Vernachlässigung des Spin-Bahn Termes ergibt sich das ursprüngliche Resultat. Auf der anderen Seite korrigiert dieser Term das singuläre Verhalten. Gilt

$$V_{rel} \propto -\frac{1}{r},$$

was für das Gebiet in der Umgebung einer Punktladung zutrifft, so folgt

$$\begin{aligned} & \left[(c^2 - V_{rel})^2 - c^4 - \left(r \frac{dV_{rel}}{dr} \right)^2 \right]^{3/2} \\ & \longrightarrow \left[2c^2 \frac{1}{r} \right]^{3/2}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Der Term V_{rel}^2 und der Spin-Bahnterm kompensieren sich und die Dichte verhält sich wie das klassische Resultat (3.21).

Ashby und Holzman (AH 70) haben den Versuch unternommen, die Differentialgleichung (3.23) zu lösen. Die Lösung verhält sich nicht nur in der Umgebung der Punktladung wie die klassische Lösung, sie unterscheidet sich auch in dem gesamten Bereich nicht wesentlich von dem klassischen Fall. Der Spin-Bahn-Term eliminiert die relativistischen Effekte in (3.12) fast vollständig.

Um die Singularität des RTF Modelles zu beheben, schlagen Ashby und Holzman ein semistatistisches Modell vor. Der innere Dichtebereich wird durch eine Näherung der Dichte für K-Orbitale beschrieben, an die die Lösung der Differentialgleichung (3.12) bei einem Radius r_0 kontinuierlich angeschlossen wird. Zur Bestimmung des Anschlußpunktes dient die Forderung der Kontinuität der kinetischen Energie-

dichte. Dieses Modell beschreibt für einfach ionisierte atomare Systeme mit $Z < 87$ die relativen, relativistischen Korrekturen mit einer Genauigkeit zwischen 8% und 13%. In den absoluten Energiewerten weichen die Ergebnisse von Ashby und Holzman um mehr als 10% von den Dirac-Fock Resultaten ab. Für größere Z -Werte läßt sich kein vernünftiger Anschlußpunkt bestimmen.

In der Arbeit von Tomishima (T 69) wird die kinetische Energiedichte (3.8) durch die Hinzunahme des nichtrelativistischen Gradiententerms (2.46) mit $\lambda = 1.8$ regularisiert. Ein Vergleich der Lösungen ergibt für das nichtwechselwirkende (wasserstoffähnliche) Problem eine Übereinstimmung mit der Feinstrukturformel, die zwischen +2% und -2% liegt. Diese Übereinstimmung konnte, wie im nächsten Abschnitt ausgeführt wird, für den wechselwirkenden Fall bei Berücksichtigung schwachrelativistischer Gradientenkorrekturen nicht bestätigt werden.

3.3 Die schwach relativistische Gradientenentwicklung

Eine erste Erweiterung der in Abschnitt 2 skizzierten Gradientenentwicklung auf den relativistischen Fall wurde von Groß und Dreizler (G 80, GD 81) durchgeführt. Anstatt den effektiven Hartree-Fock Operator (2.13)

$$\hat{h}_{\text{eff}} = \hat{t} + \hat{v}_{\text{eff}}$$

durch den Dirac-Fock Operator

$$\hat{h}_{eff} = c \underline{\hat{\alpha}} \cdot \hat{\underline{p}} + c^2 \hat{\beta} + \hat{\mathcal{V}}_{eff} \quad (3.25)$$

zu ersetzen, beschränkt man sich auf eine Foldy-Wouthuysen (FW)-Darstellung (FW 50, V 70). Mit Hilfe der FW Methode werden durch eine Sequenz von kanonischen Transformationen die "ungeraden" Anteile, die kleine und große Spinorkomponenten verknüpfen, aus dem Hamiltonoperator (3.25) bis zu jeder beliebigen Ordnung in $\hat{p}/c$ eliminiert. Man erhält mit

$$\begin{aligned} \hat{h}_{eff} = & \hat{h}_0 + \hat{\mathcal{V}}_{eff} + \frac{1}{4c^2} \underline{\hat{\Sigma}} \cdot (\nabla \hat{\mathcal{V}}_{eff} \times \hat{\underline{p}}) \\ & + \frac{1}{8c^2} \Delta \hat{\mathcal{V}}_{eff} + \dots, \end{aligned} \quad (3.26)$$

$$\hat{h}_0 = c^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{\underline{p}}}{c} \right)^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{\hat{\underline{p}}}{c} \right)^4 + \dots \right\} \quad (3.27)$$

einen Operator, der nur auf die großen Spinorkomponenten wirkt.

Zu der geeigneten Wahl des Operators $\hat{h}_0$ ist das folgende zu bemerken. Zielt man auf Konsistenz der Entwicklung in $1/c$, so müßte man sich auf die ersten zwei Terme in (3.27) beschränken. In diesem Falle würde man jedoch nur die klassische kinetische Energiedichte in nullter Ordnung (in der Gradientenentwicklung), sowie relativistische Korrekturen des Weizsäcker-Terms erhalten. Summiert man jedoch alle Terme in (3.27) so erhält man den Operator

$$\hat{h}_0 = c^2 \left[1 + \left(\frac{\hat{\underline{p}}}{c} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (3.28)$$

der, wie üblich, durch seine (vollständige) Entwicklung definiert ist. Diese Form liefert die relativistische, kinetische Energiedichte (3.8), sowie auf Grund der weiteren Terme in (3.26), schwach relativistische Korrekturen des Gradiententerms.

Details zu der Ausführung der Gradientenentwicklung mit dem Operator (3.26), einschließlich (3.28) bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$ findet man in (G 80). Das Ergebnis für die kinetische Energiedichte ist

$$\tilde{\tau}_{FW}(\underline{r}) = \tau_{rel}^{(0)} + \frac{1}{72g} (\nabla g)^2 B(x). \quad (3.29)$$

Die Größe $\tau_{rel}^{(0)}$ entspricht dem Ergebnis (3.8), der Korrekturfaktor $B(x)$ hat die Form

$$B(x) = \frac{1}{E_x} \left\{ 1 + \frac{x^2}{2} - \left(\frac{x}{E_x} \right)^2 + \frac{2}{3} \left(\frac{x}{E_x} \right)^4 \right\}. \quad (3.30)$$

Hier wurde die Definition (3.9)

$$x = \frac{[3\pi^2]^{1/3}}{c} g^{1/3} \quad (3.31)$$

sowie

$$E_x = [1 + x^2]^{1/2} \quad (3.32)$$

benutzt. Da $B(x)$ für kleine Dichtewerte ($x \ll 1$) gegen 1 strebt, geht der schwach relativistische Gradiententerm in den nichtrelativistischen Grenzfall über.

Mit der Energiedichte

$$\epsilon_0(\underline{r}) = \tilde{\tau}_{FW}(\underline{r}) + V(\underline{r}) + \sigma_{ex}(\underline{r}), \quad (3.33)$$

wobei für τ_{FW} der Ausdruck (3.29), für v der Ausdruck (2.7b) und für v_{ex} der Beitrag in nullter Ordnung mit schwach relativistischen Korrekturen (GR 79) benutzt wurde, wurden über die Variationsgleichungen (2.44) Grundzustandsenergien neutraler, atomarer Systeme berechnet. Neuere Ergebnisse, die mit Hilfe des Programmpaketes COLSYS gewonnen wurden, sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefasst. Diese Ergebnisse stellen eine Korrektur zu früheren Ergebnissen (GD 81) dar, die mit einer semianalytischen Methode gewonnen wurden.

Den Tabellen entnimmt man, daß die schwach relativistische Gradientenentwicklung für $\lambda = 1.8$ bis zu $Z \approx 90$ noch einigermaßen akzeptable Grundzustandsenergien ergibt. Die Übereinstimmung mit den Dirac-Fock Ergebnissen (D 73) ist jedoch keineswegs so konsistent, wie die Übereinstimmung mit den Hartree-Fock Ergebnissen im nichtrelativistischen Fall. Die expliziten Werte für die relativistischen Korrekturen (Tab. 3) zeigen, daß die schwach relativistische Gradientenentwicklung diese Korrekturen zunächst überschätzt, ab $Z \approx 80$ jedoch unterschätzt.

Weitere Vergleiche sollen zurückgestellt werden, bis wir im nächsten Abschnitt die voll relativistische Gradientenentwicklung gewonnen haben.

4. Die vollrelativistische Gradientenentwicklung

4.1 Darstellung des Dichteoperators für relativistische Systeme

Ausgangspunkt ist in diesem Abschnitt das Vielteilchen-Dirac Problem. Der Hamiltonoperator für atomare Systeme lautet in der Ortsdarstellung (in atomaren Einheiten) (D 73a)

$$H = c \sum_{i=1}^A \alpha_i \cdot \mathbf{p}_i + c^2 \sum_i \beta_i - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{1}{r_{ik}} \quad (4.1)$$

Breit-Terme sollen hier nicht berücksichtigt werden. Die Erweiterung auf den Fall molekularer Systeme ist trivial.

Für die Darstellung der α - und β -Matrizen sei auf die Standardliteratur verwiesen (D 73a, BD 64), ebenso für die später noch benötigten Lösungen der freien Einteilchen-Diracgleichung

$$\begin{aligned} \hat{h}_0 | \underline{k} s \rangle &= \{ c \hat{\underline{\alpha}} \cdot \hat{\underline{p}} + c^2 \hat{\beta} \} | \underline{k} s \rangle \\ &= E_{ks} | \underline{k} s \rangle, \\ s &= 1, \dots, 4 \end{aligned} \quad (4.2)$$

in der Form von ebenen Spinorwellen

$$\langle \underline{r} | \underline{k} s \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} u_s(\underline{k}) e^{i \underline{k} \cdot \underline{r}} \quad (4.3)$$

Für ein stationäres Vielteilchenproblem können wir im Dirac-Fock Limit in Analogie zu (2.6) und (2.7) die Grundzustandsenergiedichte in der Form angeben

$$\epsilon_0(\underline{r}) = h_0(\underline{r}) + v(\underline{r}) + v_{ex}(\underline{r}). \quad (4.4)$$

Der Unterschied zu dem nichtrelativistischen Fall äußert sich in der Tatsache, daß die Einteilchendichtematrix nun mit Spinoren positiver Energie zu bilden ist. Die Größe

$$g(\underline{r}, \underline{r}') = \sum_{vs} n_{vs} \langle \underline{r} | v_s \rangle \langle v_s | \underline{r}' \rangle \quad (4.5a)$$

ist eine 4x4 Matrix im Spinorraum, aus der man die Dichte für $\underline{r}=\underline{r}'$ durch Spurbildung gewinnt

$$g(\underline{r}) = \text{tr } g(\underline{r}, \underline{r}). \quad (4.5b)$$

Entsprechend gilt für die freie Energiedichte $h_0(\underline{r})$, die mit der kinetischen Energiedichte durch

$$\tau(\underline{r}) = h_0(\underline{r}) - c^2 g(\underline{r}) \quad (4.6)$$

verknüpft ist, die Darstellung

$$h_0(\underline{r}) = \text{tr} \sum_{vs} n_{vs} \langle \underline{r} | \{ c \hat{\alpha} \cdot \hat{p} + c^2 \hat{\beta} \} | v_s \rangle \times \langle v_s | \underline{r} \rangle. \quad (4.7)$$

Die Ausdrücke für die potentielle Energiedichte können mit der Erweiterung (4.5b) direkt übernommen werden. Für die Austauschenergiedichte ergibt sich

$$v_{ex}(\underline{r}) = - \frac{1}{2} \int d^3 r' V(\underline{r}, \underline{r}') \times \text{tr} [g(\underline{r}, \underline{r}') g(\underline{r}', \underline{r})]. \quad (4.8)$$

Das Dirac-Fock Problem (D 73a)

$$\hat{h}_{eff} |v_s\rangle = e_{v_s} |v_s\rangle \quad (4.9)$$

mit

$$\hat{h}_{eff} = \hat{h}_0 + \hat{v}_{eff} \quad (4.9a)$$

unterscheidet sich von dem nichtrelativistischen Hartree-Fock Problem prinzipiell in der Struktur der Kontinuumslösungen. Neben dem positiven Energiekontinuum existiert ein negatives Energiekontinuum. Die Besetzungszahlen in (4.5) sind demnach (im Normalfall) durch die Angaben zu charakterisieren

$$\begin{aligned} n_{v_s} &= 0 && \text{für } e_{v_s} > \epsilon_F \\ &= 1 && \text{für } \epsilon_F > e_{v_s} > -c^2 \\ &= 0 && \text{für } -c^2 > e_{v_s}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Eine geeignete Darstellung durch Stufenfunktionen hat aus diesem Grunde die Form

$$n_{v_s} = \Theta(\epsilon_F - e_{v_s}) - \Theta(-c^2 - e_{v_s}). \quad (4.11)$$

Der zweite Term verhindert Beiträge von negativen Kontinuumszuständen. Er ist, wie wir in den folgenden Abschnitten sehen werden, wesentlich für die Gewinnung einer vollrelativistischen Gradientenentwicklung.

Setzen wir den Ansatz (4.11) in (4.5a) ein, gehen zu der Operatorform über und benutzen die Vollständigkeit der Lö-

sungen des Dirac-Fock Problems, so erhalten wir für den Dichteoperator

$$\begin{aligned} \langle \underline{r} | \hat{g} | \underline{r}' \rangle &= \langle \underline{r} | \Theta(\epsilon_F - \hat{h}_{\text{eff}}) | \underline{r}' \rangle \\ &- \langle \underline{r} | \Theta(-c^2 - \hat{h}_{\text{eff}}) | \underline{r}' \rangle. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Wir führen in Analogie zu dem klassischen Fall die relativen Fermipotentiale ein

$$\hat{\epsilon}_1 = \epsilon_F - \hat{\nu}_{\text{eff}} \quad (4.13a)$$

$$\hat{\epsilon}_2 = -c^2 - \hat{\nu}_{\text{eff}} \quad (4.13b)$$

und erhalten für die Dichtematrix in der ebenen Wellendarstellung

$$\begin{aligned} \langle \underline{r} | \hat{g} | \underline{r}' \rangle &= \sum_{s=1}^4 \int d^3k \langle \underline{r} | \Theta(\hat{\epsilon}_1 - \hat{h}_0) \\ &- \Theta(\hat{\epsilon}_2 - \hat{h}_0) | \underline{k} s \rangle \langle \underline{k} s | \underline{r}' \rangle. \end{aligned} \quad (4.14)$$

In gleicher Weise ergibt sich für die freie Energiedichte die Darstellung

$$\begin{aligned} h_0(\underline{r}) &= \langle \underline{r} | \hat{h}_0 | \underline{r} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \text{tr} \left[\sum_{s=1}^4 \int d^3k \right. \\ &\quad \left. \times \langle \underline{r} | \{ \hat{h}_0 \hat{g} + \hat{g} \hat{h}_0 \} | \underline{k} s \rangle \langle \underline{k} s | \underline{r} \rangle \right]. \end{aligned} \quad (4.15)$$

4.2 Das korrigierte, relativistische Thomas-Fermi-Modell

Den Ansatz für den relativistischen Dichteoperator

$$\hat{\rho} = \Theta(\hat{\epsilon}_1 - \hat{h}_0) - \Theta(\hat{\epsilon}_2 - \hat{h}_0), \quad (4.16)$$

der im letzten Abschnitt gewonnen wurde, können wir als Basis für die Herleitung eines Modelles ohne Gradientenkorrekturen benutzen. Wir fordern dazu die Vertauschbarkeit der Argumente der Stufenfunktionen

$$[\hat{\epsilon}_1, \hat{h}_0] = [\hat{\epsilon}_2, \hat{h}_0] \stackrel{!}{=} 0. \quad (4.17)$$

Für die weitere Diskussion wollen wir wie im nichtrelativistischen Fall voraussetzen, daß das Dirac-Fock Potential $\hat{v}_{\text{eff}}$ durch eine äquivalente, lokale Parametrisierung dargestellt wird

$$\hat{v}_{\text{eff}} \longrightarrow v_{\text{eff}}(r) \quad (4.18)$$

(vergleiche (2.32)). Mit der Forderung (4.17) erhält man dann für die Dichte (4.5b) durch direkte Berechnung der Wirkung der Operatoren auf die Spinorwellen

$$\rho(r) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty k^2 dk \left\{ \Theta(\epsilon_1(r) - E) + \Theta(\epsilon_1(r) + E) - \Theta(\epsilon_2(r) - E) - \Theta(\epsilon_2(r) + E) \right\} \quad (4.19)$$

mit

$$E = [c^2 k^2 + c^4]^{1/2}. \quad (4.20)$$

Die vier Beiträge entsprechen positiven und negativen Energielösungen. Die Integrale lassen sich mit Hilfe der Substitution (4.20) direkt berechnen. Dabei sehen wir schon an dieser Stelle die Notwendigkeit der erweiterten Definition (4.16). Nur für diese (oder eine äquivalente) Definition heben sich die formal divergenten Beiträge der negativen Energielösungen heraus. Es bleibt eine gegenüber (3.5) veränderte Darstellung der Dichte, die wir mit Hilfe der lokalen Fermi-Impulse

$$k_i(r) = \frac{1}{c} [\epsilon_i(r) - c^4]^{1/2},$$

$$i = 1, 2, \quad (4.21)$$

beziehungsweise mit den entsprechenden auf die Lichtgeschwindigkeit bezogenen Größen

$$x_i = \frac{k_i}{c} \quad i = 1, 2 \quad (4.22)$$

in der Form notieren

$$S_{rel}(r) = \frac{c^3}{8\pi^2} [x_i^3]_2^1 = \frac{c^3}{8\pi^2} \{x_1^3 - x_2^3\}. \quad (4.23)$$

Für die kinetische Energiedichte erhält man mit (4.6) und (4.15) unter gleichen Voraussetzungen in ganz analoger Weise

$$\tau_{rel}(r) = \frac{c^5}{\pi^2} \left[\frac{1}{4} x_i (x_i^2 + \frac{1}{2}) [1 + x_i^2]^{1/2} \right. \\ \left. - \frac{1}{8} \operatorname{Arsinh} x_i - \frac{1}{3} x_i^3 \right]_2^1. \quad (4.24)$$

Auch dieses Ergebnis ist gegenüber (3.8) durch einen mit 2 indizierten Ausdruck erweitert.

Wir wollen das Ergebnis (4.23) zunächst auf der semiklassischen Ebene diskutieren. Die Diskussion ist am einfachsten, wenn wir uns auf ein nichtwechselwirkendes System beziehen.

Es ist dann

$$N_{\text{eff}}(\Sigma) = - \frac{Z}{r} . \quad (4.25)$$

Die Argumentation lässt sich direkt auf den Fall mit Wechselwirkung übertragen.

Für die lokalen Fermi-Impulse (4.21) gilt mit (4.25) und (4.13)

$$k_1(r) = \frac{1}{c} \left[\epsilon_F^2 - c^4 + 2\epsilon_F \frac{Z}{r} + \frac{Z^2}{r^2} \right]^{1/2} \quad (4.26a)$$

$$k_2(r) = \frac{1}{c} \left[-2c^2 \frac{Z}{r} + \frac{Z^2}{r^2} \right]^{1/2} \quad (4.26b)$$

Wir erkennen ein zweifaches Umkehrpunktproblem. Die Größe k_1 ist nicht definiert für

$$r > \frac{Z}{(c^2 - \epsilon_F)} , \quad (4.27a)$$

die Größe k_2 ist nicht definiert für

$$r > \frac{Z}{2c^2} . \quad (4.27b)$$

Der erste Umkehrpunkt entspricht der Situation in der nicht-relativistischen Theorie. Da zu erwarten ist, daß die Fermienergie ϵ_F sich nicht wesentlich von c^2 unterscheidet, liegt dieser Umkehrpunkt im asymptotischen Bereich. Der zweite Umkehrpunkt liegt wegen $c \approx 137$ bei relativ kleinen Werten von r .

Im Grenzfalle $r \rightarrow 0$ verhalten sich beide Größen (4.26) wie

$$k_i \xrightarrow{r \rightarrow 0} \frac{z}{cr} . \quad (4.28)$$

Dieses Verhalten gilt auch im allgemeinen Fall, da in jeder Situation für $r \rightarrow 0$ das zentrale Coulombpotential dominiert.

Für das Verhalten der Dichte (4.23) am Koordinatenursprung folgt dann aus (4.26)

$$S(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} \frac{(E_F + c^2)}{\kappa^2 c^3} \frac{z^2}{r^2} . \quad (4.29)$$

Die Dichte ist wie die klassische TF-Dichte und wie die Dichte des einfachen RTF-Modelles am Koordinatenursprung singulär. Sie ist jedoch integrabel. Durch die korrekte Einbeziehung der negativen Energiebeiträge wird der Defekt des Modelles von Vallarta, Rosen und Jensen korrigiert.

Wir haben dafür jedoch eine kompliziertere Situation, wenn wir versuchen, über die semiklassische Stufe hinauszugehen. Die Fermi-Impulse lassen sich nicht auf einfache Weise eliminieren. Ein möglicher Vorschlag für die Elimination ist der folgende: Wir definieren

$$S_i(r) = \frac{1}{3\kappa^2} k_i^3(r) , i = 1, 2 . \quad (4.30)$$

Die Dichte wird dann durch die Differenz

$$S = S_1 - S_2 \quad (4.31)$$

dargestellt. Aus der Relation (4.13) erhalten wir durch Subtraktion

$$E_1(r) - E_2(r) = E_F + c^2 = \gamma , \quad (4.32)$$

und wegen

$$\epsilon_i(r) = [c^2 k_i^2(r) + c^4]^{1/2} \quad (4.33)$$

durch Auflösung nach k_2 die Beziehung

$$S_2 = \frac{1}{3\kappa^2} \left[\left\{ \left[(3\kappa^2 S_1)^{2/3} + c^2 \right]^{1/2} - \left[\frac{\epsilon_F}{c} + c \right] \right\}^2 - c^2 \right]^{3/2} \quad (4.34)$$

falls

$$S_1 > \frac{1}{3\kappa^2} \left[\left(c + \frac{\epsilon_F}{c} \right) \left(3c + \frac{\epsilon_F}{c} \right) \right]^{3/2} = S_G \quad (4.35)$$

ist, sowie

$$S_2 = 0 \quad \text{falls} \quad S_1 < S_G \quad \text{ist.}$$

Setzen wir zur Abschätzung der Größenordnung $\epsilon_F = c^2$, so finden wir

$$S_G = \frac{16\sqrt{2}}{3\kappa^2} c^3 = 1.9666 \cdot 10^6 \text{ au.} \quad (4.36)$$

ρ_2 ist somit eine Korrektur, die nur in dem inneren ("hochrelativistischen") Bereich auftritt (und dafür sorgt, daß ρ integrierbar bleibt).

Mit Hilfe der Relationen (4.30) und (4.34) lässt sich die kinetische Energiedichte als Funktion von ρ_1 alleine darstellen. Die Endformel hängt jedoch noch von dem unbekannten Fermi-niveau ab, das auf andere Weise zu bestimmen ist.

Wir wollen diese Frage noch zurückstellen bis wir die Gradientenkorrekturen gewonnen haben.

4.3 Operatoralgebra 2

Gradientenkorrekturen zu dem einfachen relativistischen TF-Modell gewinnt man, indem man die Nichtvertauschbarkeit des Operators $\hat{h}_0$ mit den Operatoren $\hat{\epsilon}_1$ und $\hat{\epsilon}_2$ berücksichtigt. Es ist dann die Wirkung der Stufenfunktionen

$$\Theta(\hat{\epsilon}_1 - \hat{h}_0) \quad \text{und} \quad \Theta(\hat{\epsilon}_2 - \hat{h}_0)$$

auf die Spinorwellen (4.3) mit dem in Abschnitt 2.3 bereitgestellten Formalismus zu berechnen. Da jede der Stufenfunktionen getrennt behandelt werden kann, betrachten wir, in abgekürzter Schreibweise

$$\Theta(\hat{\epsilon} - \hat{h}_0) |k s\rangle. \quad (4.37)$$

Wir beschränken uns auf die Berechnung der Gradientenkorrekturen in zweiter Ordnung.

Die Mehrfachkommutatoren (2.26) mit

$$\hat{a} = -\hat{h}_0, \quad \hat{b} = \hat{\epsilon}$$

sind wie im klassischen Fall einfach. Es ist

$$\begin{aligned} \hat{c}_1 &= [\hat{\epsilon}, \hat{h}_0] = ic \underline{\alpha} \cdot \underline{\nabla} \epsilon \\ \hat{c}_n &= 0, \quad n \geq 2. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Die Berechnung der Operatoren $\hat{O}_n$ ist jedoch wesentlich aufwendiger. Es stellt sich heraus, daß trotz der Beschränkung auf Beiträge zweiter Ordnung alle Operatoren $\hat{O}_n$ berechnet werden müssen. Das steht in Gegensatz zu dem klassischen

Fall, für den die Entwicklung (2.31) bei dieser Beschränkung mit dem Term $\hat{O}_4$ abgebrochen werden konnte. Der Grund für diese Komplikation ist darin zu sehen, daß die relativistischen Operatoren $\hat{\alpha}$ und $\hat{\beta}$ Antivertauschrelationen erfüllen und somit einen Abbruch der Kommutatorrekursion (2.27) verhindern.

Die Rekursionsformel (2.27) lässt sich jedoch in geschlossener Form auflösen. Die Details zu dieser Auflösung wurden schon in der Arbeit von Groß (G 80) dargestellt, wir beschränken uns aus diesem Grunde auf die Angabe des Endresultates

$$\begin{aligned} \hat{O}_n = \frac{1}{n!} \{ & \hat{C}_1 (2\hat{h}_0)^{n-2} - \hat{d}_1 (2\hat{h}_0)^{n-3} \\ & - \hat{d}_2 (2\hat{h}_0)^{n-3} + [(n-1) \hat{C}_1^2 - (n-3) \hat{d}_3] (2\hat{h}_0)^{n-4} \\ & + [(n-4) \hat{d}_4 - \frac{1}{2} (n^2 - n - 12) \hat{C}_1 \hat{d}_1] (2\hat{h}_0)^{n-5} \\ & + \frac{1}{2} (n^2 - 3n - 10) \hat{d}_5 (2\hat{h}_0)^{n-6} \}. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Diese Formel gilt für $n \geq 2$, mit der Verabredung, daß nur die Beiträge, deren Exponenten größer gleich Null sind, berücksichtigt werden. Wie im nichtrelativistischen Falle ist

$$\hat{O}_0 = 1, \quad \hat{O}_1 = 0.$$

Die verschiedenen Hilfsgrößen in (4.39) sind wie folgt definiert

$$\hat{d}_1 = 2c^2 \underline{\nabla} \epsilon \cdot \underline{\nabla}$$

$$\begin{aligned}
\hat{d}_2 &= c^2 \Delta \epsilon \\
\hat{d}_3 &= 2i c^2 \sum_{ij} \alpha_j (\partial_i \partial_j \epsilon) \partial_i \\
\hat{d}_4 &= 4c^2 \sum_{ij} (\partial_i \partial_j \epsilon) \partial_i \partial_j \\
\hat{c}_1 \hat{d}_1 &= 2i c^3 (\underline{\alpha} \cdot \underline{\nabla} \epsilon) (\underline{\nabla} \epsilon \cdot \underline{\nabla}) \\
\hat{d}_5 &= 4c^4 \sum_{ij} (\partial_i \epsilon) (\partial_j \epsilon) \partial_i \partial_j. \quad (4.40)
\end{aligned}$$

4.4 Die relativistische Gradientenentwicklung für Dichte und freie Energiedichte

Mit der angegebenen Darstellung der Operatoren $\hat{O}_n$ können wir die Dichte (4.5b) mit Hilfe von (4.14), beziehungsweise die freie Energiedichte (4.15) bis zu der zweiten Ordnung in den Gradiententermen bestimmen. Die relativistische Austauschenergiedichte soll in Abschnitt 4.5 separat betrachtet werden.

Im ersten Schritt führen wir die Spur im Spinorraum aus. Der Dichteoperator hat nach (4.39) und (4.40) die allgemeine Form

$$\hat{S} = A(\hat{\epsilon}, \hat{h}_0, \underline{\nabla}) + \underline{B}(\hat{\epsilon}, \hat{h}_0, \underline{\nabla}) \cdot \underline{\hat{\alpha}}. \quad (4.41)$$

Damit ergibt sich für die Dichte

$$\begin{aligned}
S(\underline{r}) &= \frac{1}{8\pi^3} \sum_s \int d^3k \left\{ A(\epsilon(\underline{r}), E_s, \underline{k}) \right. \\
&\quad \times \text{tr} [u_s(\underline{k}) u_s^\dagger(\underline{k})] + \underline{B}(\epsilon(\underline{r}), E_s, \underline{k}) \\
&\quad \times \text{tr} [\underline{\alpha} u_s(\underline{k}) u_s^\dagger(\underline{k})] \left. \right\}. \quad (4.42)
\end{aligned}$$

Benutzt man die bekannten Relationen

$$\text{tr} [u_s u_s^\dagger] = 1 \quad (4.43a)$$

$$\text{tr} [\alpha_i u_s u_s^\dagger] = \frac{c k_i}{E_s}, \quad i=1,2,3, \quad (4.43b)$$

so erhält man

$$g(\underline{r}) = \sum_{s=1}^4 \int d^3k \, g(\epsilon(\underline{r}), E_s, \underline{k}). \quad (4.44)$$

Für die Berechnung der freien Energiedichte ergibt sich entsprechend (die symmetrische Form (4.15) reduziert sich auf die einfache Produktform, da wir im Endeffekt die Spur von $h_o(\underline{r})$ im Ortsraum betrachten)

$$\begin{aligned} h_o(\underline{r}) &= \sum_s \int d^3k \, \text{tr} [\langle \underline{r} | \hat{g} \hat{h}_o | \underline{k} s \rangle \langle \underline{k} s | \underline{r} \rangle] \\ &= \sum_s \int d^3k \, E_s \, g(\epsilon(\underline{r}), E_s, \underline{k}). \end{aligned} \quad (4.45)$$

Die Detailergebnisse dieses ersten Rechenschrittes sind einigermaßen aufwendig. Wir notieren sie mit den folgenden Abkürzungen

$$E = [c^2 k^2 + c^4]^{1/2} \quad (4.46)$$

$$\underline{\nabla} \epsilon = \underline{\nabla} \epsilon_1 = \underline{\nabla} \epsilon_2 = - \underline{\nabla} \mathcal{N}_{eff} \quad (4.47)$$

(gemäß (4.13)),

sowie

$$\begin{aligned} \Theta_{n,m} &= \Theta^{(n)}(\epsilon_1 - E)(2E)^m + \Theta^{(n)}(\epsilon_1 + E)(-2E)^m \\ &\quad - \Theta^{(n)}(\epsilon_2 - E)(2E)^m - \Theta^{(n)}(\epsilon_2 + E)(-2E)^m. \end{aligned} \quad (4.48)$$

Für die Dichte erhält man nach direkter Zusammenfassung einiger Terme

$$\begin{aligned}
 S(\underline{r}) = & \frac{1}{4\pi^3} \int d^3k \left\{ \Theta_{00} + \frac{ic}{(2E)^2} (\underline{k} \cdot \underline{\nabla} \epsilon) \Theta_{21} \right. \\
 & - c^2 \Delta \epsilon \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \Theta_{n,n-3} \\
 & - c^2 (\underline{\nabla} \epsilon)^2 \sum_{n=4}^{\infty} \frac{(n-1)}{n!} \Theta_{n,n-4} \\
 & + 4c^4 [(\underline{k} \cdot \underline{\nabla})(\underline{k} \cdot \underline{\nabla})\epsilon] \sum_{n=4}^{\infty} \frac{1}{n!} \Theta_{n,n-5} \\
 & \left. + 4c^4 (\underline{k} \cdot \underline{\nabla} \epsilon)^2 \sum_{n=5}^{\infty} \frac{(n-1)}{n!} \Theta_{n,n-6} \right\}. \quad (4.49)
 \end{aligned}$$

Für die freie Energiedichte erhält man mit (4.45) einen analogen Ausdruck, in dem jedoch die Größen

$$\Theta_{n,m} \quad \text{durch} \quad \frac{1}{2} \Theta_{n,m+1} \quad (4.50)$$

zu ersetzen sind.

$$\begin{aligned}
 h_0(\underline{r}) = & \frac{1}{8\pi^3} \int d^3k \left\{ \Theta_{01} + \frac{ic}{(2E)^2} (\underline{k} \cdot \underline{\nabla} \epsilon) \Theta_{22} \right. \\
 & \left. - c^2 \Delta \epsilon \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \Theta_{n,n-2} - \dots \right\}. \quad (4.51)
 \end{aligned}$$

Trotz der anscheinenden Komplexität lassen sich alle in (4.49) und (4.51) auftretenden Integrationen mit Hilfe der Standardformel (2.36) für Integrale mit der Ableitung der δ -Funktion geschlossen auswerten. Es stellt sich jedoch heraus, daß in dieser Weise das Problem nicht sortiert werden kann. Die resultierenden unendlichen Reihen divergieren und ergeben nicht den erwarteten, nichtrelativistischen Grenzfall.

Zur Auflösung dieser Schwierigkeiten ist es notwendig, die Entwicklungen nach Distributionen genauer zu betrachten. Distributionswertige Funktionen $D_\alpha(x)$, die von einem Parameter α abhängen, können bezüglich dieses Parameters in eine Taylorreihe entwickelt werden (C 74)

$$D_\alpha(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{\partial^n D_\alpha(x)}{\partial \alpha^n} \right|_{\alpha_0} (\alpha - \alpha_0)^n. \quad (4.52)$$

Diese formale Entwicklung ist, wie alle Aussagen über Distributionen, als Abkürzung für das Skalarprodukt mit Elementen eines Testraumes zu verstehen

$$\langle D_\alpha | f \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \langle D_\alpha^{(n)}(\alpha_0) | f \rangle (\alpha - \alpha_0)^n. \quad (4.53)$$

So gilt zum Beispiel für die Stufenfunktion $\theta(x+\alpha)$ die Taylorentwicklung um den Punkt $\alpha_0 = -\alpha$

$$\theta(x+\alpha) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \theta^{(n)}(x-\alpha) (2\alpha)^n. \quad (4.54)$$

Diese Entwicklung entspricht der expliziten Aussage

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \theta(x+\alpha) f(x) &= \\ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2\alpha)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} \theta^{(n)}(x-\alpha) f(x) dx. \end{aligned} \quad (4.55)$$

Zu beachten ist, daß eine entsprechende Aussage in Bezug auf Integration über die Variable α nicht gilt

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \, \theta(x+\alpha) g(\alpha) &\neq \\ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} \theta^{(n)}(x-\alpha) g(\alpha) (2\alpha)^n d\alpha. \end{aligned} \quad (4.56)$$

Mit Hilfe von einfachen Testfunktionen kann Gleichheit ausgeschlossen werden.

Führt man für die Entwicklungen in (4.49) und (4.51), wie es in der Diskussion nach (4.51) angedeutet wurde, die Impulsintegration vor der letztlich durchzuführenden Raumintegration aus, so setzt man die Gleichheit in der Relation (4.56) voraus und erhält somit ein inkorrektes Ergebnis. Die Entwicklungen in (4.49) und (4.51) können jedoch mit Hilfe von (4.54) und entsprechenden Relationen für die anderen Terme vor der Integration resummiert werden. So erkennt man zum Beispiel, daß der Beitrag

$$\begin{aligned} \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \Theta^{(n)}(E-E)(2E)^{n-3} \\ = \frac{1}{(2E)^3} \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \Theta^{(n)}(E-E)(2E)^n \end{aligned}$$

durch die linke Seite von (4.54) und die ersten Terme der Entwicklung dargestellt werden kann

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{(2E)^3} \{ \Theta(E+E) - \Theta(E-E) \} \\ &- \frac{1}{(2E)^2} \delta(E-E) - \frac{1}{4E} \delta^{(1)}(E-E). \end{aligned} \quad (4.57)$$

Entsprechend notieren wir als weiteres Beispiel

$$\begin{aligned} \sum_{n=4}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \Theta^{(n)}(E+E)(-2E)^{n-4} \\ = - \frac{1}{(2E)^3} \{ \delta(E-E) - \delta(E+E) \} \\ - \frac{1}{(2E)^2} \delta^{(1)}(E+E) + \frac{1}{(4E)} \delta^{(2)}(E+E). \end{aligned} \quad (4.58)$$

Alle Terme in (4.49) und (4.51) lassen sich in dieser Weise resumieren. Für die endlichen Summen von Distributionen gilt die Einschränkung bezüglich der Reihenfolge der Integrationen nicht. Man kann die Impulsintegration zuerst ausführen und erhält nach Ausführung der einfachen Winkelintegration im Impulsraum für die Dichte das folgende Zwischenergebnis

$$\begin{aligned}
 S(\underline{r}) = & \frac{1}{\pi^2} \int k^2 dk \left\{ \Theta_+^{(0)} \right. \\
 & + c^2 \Delta E \left[\frac{1}{4E^3} \Theta_-^{(0)} + \frac{1}{4E^2} \Theta_+^{(1)} + \frac{1}{4E} \Theta_-^{(2)} \right] \\
 & + c^2 (\nabla E)^2 \left[\frac{1}{8E^3} \Theta_-^{(1)} + \frac{1}{8E^2} \Theta_+^{(2)} + \frac{1}{6E} \Theta_-^{(3)} \right] \\
 & + k^2 c^4 \Delta E \left[-\frac{1}{12E^5} \Theta_-^{(0)} - \frac{1}{12E^4} \Theta_+^{(1)} \right. \\
 & \quad \left. - \frac{1}{12E^3} \Theta_-^{(2)} - \frac{1}{18E^2} \Theta_+^{(3)} \right] \\
 & + k^2 c^4 (\nabla E)^2 \left[-\frac{1}{24E^5} \Theta_-^{(1)} - \frac{1}{24E^4} \Theta_+^{(2)} \right. \\
 & \quad \left. - \frac{1}{18E^3} \Theta_-^{(3)} - \frac{1}{24E^2} \Theta_+^{(4)} \right] \left. \right\}.
 \end{aligned}
 \tag{4.59}$$

Zur Abkürzung wurden die Ausdrücke benutzt

$$\begin{aligned}
 \Theta_{\pm}^{(n)} = & \Theta^{(n)}(E_1 - E) \pm \Theta^{(n)}(E_1 + E) \\
 & - \Theta^{(n)}(E_2 - E) \mp \Theta^{(n)}(E_2 + E).
 \end{aligned}
 \tag{4.60}$$

Die verbleibenden Integrationen über den Impulsbetrag sollen hier nicht im Detail vollzogen werden. Man findet zunächst, daß sich die Beiträge der negativen Energiezustände herausheben. Dieses Ergebnis betont noch einmal die Notwendigkeit der Darstellung (4.11) für den Dichteoperator anstelle der einfacheren Form, die durch (3.5) angedeutet wird.

Wir notieren das Endergebnis für die Dichte und die kinetische Energiedichte, wobei sich die letztere wegen der Ähnlichkeit der Darstellung (vergleiche (4.44) und (4.45)) durch eine analoge Rechnung ergibt, in der Form

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\underline{r}) = & \frac{1}{\pi^2} \left[\frac{1}{3} k^3(\underline{r}) + \Delta E(\underline{r}) \left\{ \frac{1}{12c^2} \frac{E(\underline{r})}{k(\underline{r})} \right. \right. \\ & + \left. \frac{1}{6c} \operatorname{Arsinh} \frac{k(\underline{r})}{c} \right\} + (\nabla E(\underline{r}))^2 \\ & \times \left. \left\{ -\frac{1}{24c^4} \frac{E^2(\underline{r})}{k^3(\underline{r})} + \frac{1}{8c^2} \frac{1}{k(\underline{r})} \right\} \right]_2^1, \quad (4.61) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h_0(\underline{r}) = & \frac{1}{\pi^2} \left[\frac{1}{4} E(\underline{r}) k^3(\underline{r}) + \frac{c^2}{8} E(\underline{r}) k(\underline{r}) \right. \\ & - \frac{c^5}{8} \operatorname{Arsinh} \frac{k(\underline{r})}{c} + \Delta E(\underline{r}) \left\{ \frac{1}{12c^2} \frac{E^2(\underline{r})}{k(\underline{r})} \right. \\ & + \left. \frac{1}{12} k(\underline{r}) \right\} + (\nabla E(\underline{r}))^2 \left\{ -\frac{1}{24c^4} \frac{E^3(\underline{r})}{k^3(\underline{r})} \right. \\ & + \left. \frac{1}{12c^2} \frac{E(\underline{r})}{k(\underline{r})} - \frac{1}{12c} \operatorname{Arsinh} \frac{k(\underline{r})}{c} \right\} \left. \right]_2^1. \quad (4.62) \end{aligned}$$

Die Schreibweise beinhaltet wie in (4.23) und (4.24) die Differenz der mit 1 und 2 indizierten Größen, sowie die

Definitionen (4.13) und (4.21).

Diese Ergebnisse sollen in Abschnitt 4.6 weiter diskutiert werden. Zuvor betrachten wir noch die relativistische Austauschenergiedichte.

4.5 Der relativistische Austauschterm

Die Betrachtung der Gradienten-Korrekturen des Austauschtermes ist schon im nichtrelativistischen Fall diffizil (GD 81a). Diese Korrekturen sind jedoch, wie in (2.43b) angedeutet, sehr klein. Aus diesen Gründen soll hier nicht der Versuch unternommen werden, die relativistische Austauschenergiedichte einschließlich der Gradientenkorrekturen zu gewinnen. Wir beschränken uns auf die niedrigste Ordnung

$$\mathcal{N}_{ex}(\underline{r}) = - \frac{1}{2} \int d^3r' \frac{\text{tr}[S_0(\underline{r}, \underline{r}') S_0(\underline{r}', \underline{r})]}{|\underline{r} - \underline{r}'|}, \quad (4.63)$$

wobei die Dichtematrix nach (4.14) durch

$$\begin{aligned} S_0(\underline{r}, \underline{r}') &= \frac{1}{8\pi^3} \sum_{s=1}^4 \int d^3k \left\{ \theta(\epsilon_1(\underline{r}) - \epsilon_s) \right. \\ &\quad \left. - \theta(\epsilon_2(\underline{r}) - \epsilon_s) \right\} u_s(\underline{k}) u_s^\dagger(\underline{k}) e^{i\underline{k}(\underline{r} - \underline{r}')} \\ &= S_0(\underline{r}', \underline{r})^* \end{aligned} \quad (4.64)$$

gegeben ist.

Die Raumintegration läßt sich nach der Substitution

$$\underline{y} = \underline{r} - \underline{r}'$$

unter Benutzung der Fourierdarstellung des Coulombpotentials

$$\int d^3y \frac{1}{y} e^{i(\underline{k}-\underline{k}')\cdot\mathbf{y}} = \frac{4\pi}{(\underline{k}-\underline{k}')^2} \quad (4.65)$$

ausführen. Nach Berechnung der Spur über das Spinorprodukt erhält man mit den Abkürzungen

$$\Theta_{\pm}(\underline{k}) = \Theta(\epsilon_1 \pm E(\underline{k})) - \Theta(\epsilon_2 \pm E(\underline{k})) \quad (4.66)$$

das Zwischenresultat

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{ex}(\underline{r}) = & -\frac{1}{32\pi^5} \int d^3k \int d^3k' \frac{1}{(\underline{k}-\underline{k}')^2} \\ & \times \left\{ [\Theta_{-}(\underline{k}) \Theta_{-}(\underline{k}') + \Theta_{+}(\underline{k}) \Theta_{+}(\underline{k}')] \right. \\ & \times \left[1 + \frac{c^2 \underline{k} \cdot \underline{k}'}{E(\underline{k}) E(\underline{k}')} + \frac{c^4}{E(\underline{k}) E(\underline{k}')} \right] \\ & + [\Theta_{-}(\underline{k}) \Theta_{+}(\underline{k}') + \Theta_{+}(\underline{k}) \Theta_{-}(\underline{k}')] \\ & \left. \times \left[1 - \frac{c^2 \underline{k} \cdot \underline{k}'}{E(\underline{k}) E(\underline{k}')} - \frac{c^4}{E(\underline{k}) E(\underline{k}')} \right] \right\}. \quad (4.67) \end{aligned}$$

Die Beiträge der negativen Energiezustände, die durch die Stufenfunktion Θ_{+} ausgedrückt werden, fallen bei der Impulsintegration auch in diesem Falle heraus. Nach einer Umformung des Integrals bleibt

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{ex}(\underline{r}) = & -\frac{1}{64\pi^5} \sum_{i,j=1}^2 (-1)^{i+j} \\ & \times \int_0^{k_i} d^3k \int_0^{k_j} d^3k' (\underline{k}-\underline{k}')^{-2} E(\underline{k})^{-1} E(\underline{k}')^{-1} \\ & \times \left\{ (E(\underline{k}) + E(\underline{k}'))^2 - c^2 (\underline{k} - \underline{k}')^2 \right\}. \quad (4.68) \end{aligned}$$

Die Integrale mit gleichen oberen Grenzen können analytisch berechnet werden (J 62). Die Integrale mit unterschiedlichen oberen Grenzen konnten bisher nicht vollständig analytisch ausgewertet werden. Wir beschränken uns aus diesem Grunde zunächst auf eine Näherung, in der die Integranden aller Terme, die die obere Grenze k_2 enthalten, nach Potenzen in (k/c) entwickelt werden. Diese Näherung sollte wegen der Aussage aus Abschnitt 4.2

$$k_2(r) < k_1(r)$$

vertretbar sein. Man erhält auf diese Weise

$$\begin{aligned} N_{ex}(r) = & - \frac{c^4}{8\pi^3} \left\{ \frac{2}{3} \left[\left(\frac{k_1}{c} \right)^2 - \left(\frac{\epsilon_1}{c^2} \right)^4 \right. \right. \\ & \times \ln \left(1 + \left(\frac{k_1}{c} \right)^2 \right) \left. \right] + \frac{5}{3} \left(\frac{k_1}{c} \right)^4 \\ & + \frac{4}{3} \left(\frac{k_1}{c} \right)^3 \left(\frac{\epsilon_1}{c^2} \right) \operatorname{Arsinh} \left(\frac{k_1}{c} \right) - \left[\operatorname{Arsinh} \left(\frac{k_1}{c} \right) \right. \\ & - \left. \left(\frac{k_1}{c} \right) \left(\frac{\epsilon_1}{c^2} \right) \right]^2 - \frac{8}{3} \left(\frac{k_1}{c} \right) \left(\frac{k_2}{c} \right)^3 F(1, -1/2; 5/2; \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^2) \\ & + \left(\frac{k_2}{c} \right)^4 - \frac{2}{9} \left(\frac{k_1}{c} \right)^3 \left(\frac{k_2}{c} \right)^3 \\ & \left. + \frac{1}{9} \left(\frac{k_2}{c} \right)^6 \right\}. \end{aligned}$$

(4.69)

Dieses Resultat geht in dem Grenzfall $k_2 \rightarrow 0, (k_1/c) < 1$ in den von Groß und Rafelski angegebenen Ausdruck (GR 79) über.

Die hypergeometrische Funktion in (4.69) kann bei Bedarf durch elementare Funktionen dargestellt werden. Wir bemerken noch, daß v_{ex} für $k_1 \rightarrow k_2$ gegen Null geht, wie dies auch bei den Ausdrücken (4.61) und (4.62) der Fall ist.

4.6 Das relativistische Energiefunktional, Diskussion

Zum Vergleich der Resultate (4.61) und (4.62) mit den nichtrelativistischen, beziehungsweise den schwachrelativistischen Ergebnissen, setzen wir $k_2=0$ und entwickeln die Terme in k_1 nach Potenzen von $k_1/c < 1$. Die beiden Schritte sind nach Abschnitt 4.2 konsistent, da k_2 eine hochrelativistische Korrektur darstellt, die wegen (4.36) nur für

$$k_1 > 2\sqrt{2} c$$

einsetzt. Die Entwicklung ergibt

$$S(\underline{r}) = \frac{1}{\chi^2} \left\{ \frac{1}{3} k_1^3 + \frac{\Delta E_1}{12 k_1} \left[1 + \frac{5}{2} \left(\frac{k_1}{c} \right)^2 - \frac{11}{2} \left(\frac{k_1}{c} \right)^4 + \dots \right] - \frac{(\nabla E_1)^2}{24 k_1^3} \left[1 - 2 \left(\frac{k_1}{c} \right)^2 \right] \right\} \quad (4.70)$$

$$h_0(\underline{r}) = \frac{1}{\chi^2} \left\{ \frac{1}{3} c^2 k_1^3 + \frac{1}{10} k_1^5 - \frac{1}{56} \frac{k_1^7}{c^2} + \dots + \Delta E_1 \left[\frac{c^2}{12 k_1} + \frac{1}{6} k_1 \right] - (\nabla E_1)^2 \times \left[\frac{c^2}{24 k_1^3} + \frac{1}{48} \frac{1}{k_1} - \frac{11}{192} \frac{k_1}{c^2} + \dots \right] \right\}. \quad (4.71)$$

Daraus folgt für die kinetische Energiedichte

$$\begin{aligned}
 T(\underline{r}) &= h_0(\underline{r}) - c^2 g(\underline{r}) \\
 &= \frac{1}{\pi^2} \left\{ \frac{1}{10} k_1^5 - \frac{1}{56} \frac{k_1^7}{c^2} + \dots \right. \\
 &\quad \left. - \frac{k_1 \Delta \epsilon_1}{24} \left[1 - \frac{11}{3} \left(\frac{k_1}{c} \right)^2 + \dots \right] \right. \\
 &\quad \left. - \frac{(\nabla \epsilon_1)^2}{16 k_1} \left[1 + \frac{11}{12} \left(\frac{k_1}{c} \right)^2 + \dots \right] \right\}. \quad (4.72)
 \end{aligned}$$

Die Ausdrücke für Dichte und kinetische Energiedichte stimmen in niedrigster Ordnung mit den nichtrelativistischen Ergebnissen (2.38) und (2.39) überein. Die gleiche Aussage gilt für den Vergleich der Austauschenergiedichte (4.69) mit (2.40).

Für den Vergleich mit den Ergebnissen der schwach relativistischen Theorie (GD 81, G 80) ist noch ein weiterer Schritt erforderlich. Da die Funktion $\epsilon_1(\underline{r})$ im asymptotischen Bereich gegen Null geht, gilt nach Green's Theorem

$$\begin{aligned}
 &\int f(\epsilon_1(\underline{r})) \Delta \epsilon_1 d^3 r \\
 &= - \int \frac{\partial f}{\partial \epsilon_1} (\nabla \epsilon_1)^2 d^3 r. \quad (4.73)
 \end{aligned}$$

Im Endeffekt haben nur die Energien und nicht die Energiedichten eine physikalische Bedeutung

$$H_0 = \int d^3 r h_0(\underline{r}). \quad (4.74)$$

Wir können somit die mit Hilfe von (4.73) umgeformten Aus-

drücke vergleichen. Man findet für

$$h_0^{\text{FW}}(\underline{r}) = h_0^{(0)}(\underline{r}) + (\nabla \epsilon_1)^2 \left\{ \frac{1}{24c^4} \frac{\epsilon_1^3}{k_1^3} - \frac{1}{6c^2} \frac{\epsilon_1}{k_1} - \frac{1}{12} \frac{k_1}{\epsilon_1} + \dots \right\} \quad (4.75)$$

$$h_0^{\text{rel}}(\underline{r}) = h_0^{(0)}(\underline{r}) + (\nabla \epsilon_1)^2 \left\{ \frac{1}{24c^4} \frac{\epsilon_1^3}{k_1^3} - \frac{1}{6c^2} \frac{\epsilon_1}{k_1} - \frac{1}{12} \frac{k_1}{c} + \dots \right\} \quad (4.76)$$

Übereinstimmung bis zu Termen der Ordnung $(k_1/c)^4$, wie es wegen der nichtkonsistenten Behandlung der Terme höherer Ordnung in der schwachrelativistischen Näherung zu erwarten ist.

Zur Elimination der Fermi-Impulse k_1 und k_2 setzen wir in Erweiterung von (4.30)

$$g_i(\underline{r}) = \frac{1}{3\pi^2} k_i^3 + \frac{1}{\pi^2} \left\{ \Delta \epsilon_i \left[\frac{1}{12c^2} \frac{\epsilon_i}{k_i} + \frac{1}{6c} \text{Arsinh} \frac{k_i}{c} \right] + (\nabla \epsilon_i)^2 \left[-\frac{1}{24c^4} \times \frac{\epsilon_i^2}{k_i^3} + \frac{1}{8c^2} \frac{1}{k_i} \right] \right\}, \quad i=1,2. \quad (4.77)$$

Für die Dichte gilt dann wieder die Darstellung

$$g(\underline{r}) = g_1(\underline{r}) - g_2(\underline{r}). \quad (4.78)$$

Gegenüber dem einfachen Eliminationsprozess von Abschnitt 4.2 sind in diesem Falle jedoch k_1 und k_2 konsistent bis zu Gradiententermen zweiter Ordnung in den entsprechenden

Dichten zu eliminieren. Wir notieren die Endergebnisse in der Form

$$\begin{aligned}
 h_0(r) = & \left[\frac{c^5}{4\pi^2} \left\{ x^3 E + \frac{1}{2} x E - \frac{1}{2} \operatorname{Arsinh} x \right. \right. \\
 & - \frac{1}{12} \frac{\Delta \mathcal{S}}{E} \left\{ 1 - 2 \frac{E}{x} \operatorname{Arsinh} x \right\} \\
 & - \frac{1}{24} \frac{(\nabla \mathcal{S})^2}{9 E} \left\{ 1 + \frac{2}{3} \frac{x^2}{E^2} - \frac{2}{3} \frac{x}{E} \right. \\
 & \left. \left. \cdot \left(1 + 2 \frac{E^2}{x^2} \right) \operatorname{Arsinh} x \right\} \right]_2^1. \quad (4.79)
 \end{aligned}$$

Hierbei gelten wieder die Verabredung bezüglich der Differenz der mit 1 und 2 indizierten Beiträge sowie die Abkürzungen

$$x_i = \frac{[3\pi^2]^{1/3}}{c} S_i^{1/3} \quad (4.80)$$

$i = 1, 2$

$$E_i = [1 + x_i^2]^{1/2}. \quad (4.81)$$

Für die Austauschenergiedichte in der Näherung (4.69) erhält man

$$\begin{aligned}
 \mathcal{U}_{ex}(r) = & - \frac{c^4}{8\pi^3} \left\{ \frac{2}{3} (x_1^2 - E_1^4 \ln(1 + x_1^2)) \right. \\
 & + \frac{5}{3} x_1^4 + \frac{4}{3} x_1^3 E_1 \operatorname{Arsinh} x_1 \\
 & - (\operatorname{Arsinh} x_1 - x_1 E_1)^2 - \frac{8}{3} x_1 x_2^3 \\
 & \cdot F(1, -1/2; 5/2; (\frac{x_2}{x_1})^2) + x_2^4 \\
 & \left. - \frac{2}{9} x_1^3 x_2^3 + \frac{1}{9} x_2^6 \right\}. \quad (4.82)
 \end{aligned}$$

Zu beachten ist natürlich, daß die Größen ρ_1 und ρ_2 durch die Aussage (4.32) miteinander verknüpft sind. Wertet man diese Aussage bis zur zweiten Ordnung in den Gradientenkorrekturen aus, so erhält man die Nebenbedingung

$$g(s_1, s_2, \gamma) = \left[c^2 E + \frac{1}{72} \cdot \left\{ A(x) \frac{(\nabla s)^2}{s^2} - 2 B(x) \frac{\Delta s}{s} \right\} \right]_2^1 - \gamma = 0. \quad (4.83)$$

Zur Abkürzung wurden hier

$$B(x) = \frac{1}{E} \left\{ 1 + \frac{2x}{E} \text{Arsinh } x \right\} \quad (4.84a)$$

$$A(x) = B(x) - \frac{1}{3} x \frac{dB(x)}{dx} \quad (4.84b)$$

gesetzt. Die Nebenbedingung hängt noch von der Größe $\gamma = c^2 + \epsilon_F$ ab.

Eine alternative Nebenbedingung gewinnt man in der Form

$$\frac{\nabla s_1}{x_1 E_1} = \frac{\nabla s_2}{x_2 E_2} \quad (4.85)$$

aus der Feststellung

$$\nabla \epsilon_1 = \nabla \epsilon_2 = - \nabla \sigma_{\text{eff}}. \quad (4.86)$$

Wir wollen noch das Endergebnis für die freie Energiedichte mit dem schwachrelativistischen Fall vergleichen. Vernachlässigt man in (4.79) die hochrelativistische Korrektur und benutzt die partielle Integrationsformel (4.73)

sinngemäß, so ergibt sich

$$h_0(\underline{r}) = h_0^{(0)}(\underline{r}) + \frac{1}{72} B_{\text{rel}}(x_1) \frac{(\nabla \varphi_1)^2}{s_1}. \quad (4.87)$$

$h_0^{(0)}$ entspricht dem Beitrag in nullter Ordnung. Für die schwachrelativistische Näherung hat man entsprechend

$$h_0^{\text{FW}}(\underline{r}) = h_0^{(0)}(\underline{r}) + \frac{1}{72} B_{\text{FW}}(x_1) \frac{(\nabla \varphi_1)^2}{s_1}, \quad (4.88)$$

wobei im Unterschied zu (4.84a) B_{FW} durch

$$B_{\text{FW}}(x) = \frac{1}{E} \left\{ 1 + \frac{1}{2} x^4 - \left(\frac{x}{E}\right)^2 + \frac{2}{3} \left(\frac{x}{E}\right)^4 \right\} \quad (4.89)$$

gegeben ist.

Die Entwicklungen von $B=B_{\text{rel}}$ und B_{FW} nach x zeigen schon in den Termen zweiter Ordnung Abweichungen

$$B_{\text{rel}}(x) = 1 + \frac{3}{2} x^2 - \frac{47}{24} x^4 + \dots \quad (4.90a)$$

$$B_{\text{FW}}(x) = 1 - \frac{3}{2} x^2 + \frac{73}{24} x^4 + \dots \quad (4.90b)$$

Der Grund ist darin zusehen, daß die Übereinstimmung auf der semiklassischen Stufe zum Teil in den Faktor $(\nabla \rho)^2/\rho$ einbezogen ist.

Der vollständige Verlauf der Funktionen $B_{\text{rel}}(x)$ und $B_{\text{FW}}(x)$ ist in Fig. 1 skizziert. Die Kurven zeigen ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Asymptotisch gilt

$$B_{rel} \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{x} + \frac{2}{x} \ln 2x + \dots \right\} \rightarrow 0 \quad (4.91a)$$

$$B_{FW} \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \left\{ \frac{2}{3} \frac{1}{x} + \frac{1}{2} x^2 + \dots \right\} \rightarrow \infty. \quad (4.91b)$$

Der Punkt, an dem die hochrelativistischen Korrekturen gemäß (4.36) einsetzen würden, liegt bei $x_G \approx 2.8$.

5. Das relativistische Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker Modell

5.1 Definition des Modelles, Variationsgleichungen

Als das relativistische TFDW-Modell bezeichnen wir das Modell, in dem die Energiedichte für den Grundzustand in der gleichen Ordnung der Gradientenentwicklung dargestellt wird, wie im nichtrelativistischen Fall

$$\epsilon_0(\underline{r}) = \tau^{(0)}(\underline{r}) + v(\underline{r}) + v_{ex}^{(0)}(\underline{r}). \quad (5.1)$$

Die kinetische Energiedichte ist durch (4.79), beziehungsweise (4.87) unter Abzug des Massentermes $c^2 \rho$ gegeben. Die potentielle Energiedichte wird auch im relativistischen Fall durch die klassische Formel (2.7b) dargestellt. Für die Austauschenergiedichte ohne Gradientenkorrekturen benutzen wir zunächst das Resultat (4.82). Wie im nichtrelativistischen Falle lassen wir zur Berücksichtigung der vernachlässigten Gradiententerme höherer Ordnung einen Korrekturfaktor zu

$$\frac{1}{72} \frac{(\nabla \varrho)^2}{\varrho} \longrightarrow \frac{\lambda}{72} \frac{(\nabla \varrho)^2}{\varrho}. \quad (5.2)$$

Dieser Korrekturfaktor ist dann konsequenterweise auch in die Nebenbedingung (4.83) aufzunehmen.

Die Gleichungen zur Bestimmung der Dichten ρ_1 und ρ_2 ergeben sich durch direkte Erweiterung des Variationsprinzipes (2.44) unter Einschluß der Nebenbedingung (4.83). Das erweiterte Variationsprinzip lautet (D 53)

$$\delta \int d^3 r \left\{ \epsilon_0(s_1, s_2) + l(\underline{r}) g(s_1, s_2, \gamma) - V_0(s_1 - s_2) \right\} = 0. \quad (5.3)$$

Zu variieren ist nach den Größen ρ_1 und ρ_2 , sowie nach dem (ortsabhängigen) Lagrangemultiplikator $l(\underline{r})$. Die Variation nach l entspricht der Vorgabe der Nebenbedingung.

Führt man die angedeuteten Variationen nach ρ_1 und ρ_2 aus, so erhält man den folgenden Satz von Integro-Differentialgleichungen

$$\begin{aligned} & c^2 (E_i - 1) + \frac{1}{8} \left\{ A_i \frac{(\nabla s_i)^2}{s_i^2} - 2 B_i \frac{\Delta s_i}{s_i} \right\} \\ & + V_i^{\text{ex}} + W + (-1)^{i+1} V - V_0 \\ & + l \left\{ \frac{1}{3} c^2 \frac{x_i^2}{E_i s_i} + \frac{1}{8} \left\{ 2 A_i \frac{\Delta s_i}{s_i^2} \right. \right. \\ & \left. \left. + H_i \frac{(\nabla s_i)^2}{s_i^3} \right\} \right\} + \frac{\lambda}{4} \frac{A_i}{s_i^2} (\nabla s_i) \cdot (\nabla l) \\ & - \frac{\lambda}{4} \frac{B_i}{s_i} \Delta l = 0, \quad i = 1, 2. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Hier wurden, neben den schon erwähnten Abkürzungen, die folgenden, weiteren Abkürzungen benutzt

$$V_i^{\text{ex}} = \frac{\delta W_{\text{ex}}}{\delta s_i} \quad (5.5a)$$

$$V = \int d^3 r' \frac{(s_1(\underline{r}') - s_2(\underline{r}'))}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \quad (5.5b)$$

$$H_i = -2A_i + \frac{1}{3} x_i \frac{dA_i}{dx_i}. \quad (5.5c)$$

Die Integro-Differentialgleichungen können unter Hinzunahme der Poissongleichung

$$\Delta V = -4\pi (s_1 - s_2) \quad (5.6)$$

als ein Satz von nichtlinearen, gekoppelten Differentialgleichungen betrachtet werden.

Hinzu kommt die Nebenbedingung (4.83), die wir in konziser Form notieren

$$\begin{aligned} c^2 [E_2 - 1] + \frac{\lambda}{8} \left\{ A_2 \frac{(\nabla s_2)^2}{s_2^2} - 2B_2 \frac{\Delta s_2}{s_2} \right\} \\ = c^2 [E_1 - 1] + \frac{\lambda}{8} \left\{ A_1 \frac{(\nabla s_1)^2}{s_1^2} - 2B_1 \frac{\Delta s_1}{s_1} \right\} - \gamma, \end{aligned} \quad (5.7a)$$

falls die rechte Seite grösser gleich Null ist,

$$c^2 [E_2 - 1] + \frac{\lambda}{8} \left\{ A_2 \frac{(\nabla s_2)^2}{s_2^2} - 2B_2 \frac{\Delta s_2}{s_2} \right\} = 0 \quad (5.7b)$$

falls die rechte Seite negativ wird.

Die Fallunterscheidungen ergeben sich durch Übertragung der Betrachtungen von Abschnitt 4.2 auf den Fall mit $\lambda \neq 0$. Es sind nur reelle Werte von ρ_2 zulässig.

5.2 Auswertung: Erste Ergebnisse

Löst man die Variationsgleichungen unter Vernachlässigung der hochrelativistischen Korrekturen (es entfallen dann die Bestimmungsgleichung für ρ_2 und die Nebenbedingung), so erhält man für neutrale atomare Systeme die in Tabelle 4 angegebenen Resultate. Man stellt fest, daß die Korrekturen für leichte Systeme, wenn auch geringfügig, in die falsche Richtung gehen, bei mittleren Z -Werten umschlagen und im Endeffekt mit Z stärker anwachsen als die entsprechenden Ergebnisse in der schwachrelativistischen Rechnung (vergleiche Tabelle 3), wenn auch nicht stark genug im Vergleich zu den Dirac-Fock Resultaten. Die Unterschiede gegenüber den schwachrelativistischen Resultaten erklären sich direkt aus dem unterschiedlichen Charakter der Größe $B(x)$.

Die Ergebnisse unterstreichen noch einmal die Notwendigkeit, in relativistischen Rechnungen einen vollständig konsistenten Satz von Gleichungen zu benutzen. Auch für leichte Systeme gibt es nach den Bedingungen in (5.7) "hochrelativistische" Korrekturen, die in der oben beschriebenen Rechnung nicht enthalten sind.

Diese Ergebnisse kann man als Spezialfall für die Lösung des vollständigen Systems im Grenzfall $\gamma \rightarrow \infty$ auffassen. Der andere Grenzfall $\gamma = 0$ ist trivial. In diesem Falle ist $\rho_1 = \rho_2$ und die Energiewerte aller Atome sind Null. In Analogie zu dem nichtrelativistischen Fall erwartet man für neutrale Systeme $\gamma = 2c^2$. Es besteht jedoch prinzipiell die Möglichkeit,

nach einem Energieminimum von $E_0(\gamma)$ zu suchen und somit eine (erwartungsgemäß leichte) Abhängigkeit der Größe γ von der Ladungszahl zu bestimmen.

Die Lösung des vollständigen Satzes von Variationsgleichungen, die zunächst für atomare Systeme durchgeführt wird, ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen. Ergebnisse sollen demnächst veröffentlicht werden (GD 81b).

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte eine Lösung eines fast 50 Jahre anstehenden Problems dargestellt werden: Die Aufstellung eines nichtsingulären, relativistischen Thomas-Fermi Modelles und die Gewinnung seiner ersten Gradientenkorrekturen.

Die hier vorgelegten Ergebnisse beruhen gegenüber früheren Versuchen auf der Erkenntnis, daß der Dichteoperator für relativistische Systeme der Vollständigkeit der Funktionensysteme entsprechend dargestellt werden muß. Die Beiträge der negativen Energiezustände können nicht einfach als divergent erkannt und dann ignoriert werden. Sie müssen konsistent in die Betrachtungen einbezogen werden.

Bei der Berechnung der Gradientenkorrekturen konnten frühere Ansätze (GTJD 79, DGHJLT 80, G 80, GD 81) korrigiert werden. Durch eine korrekte Anwendung der Theorie der verallgemeinerten Funktionen ergeben sich vernünftige Resultate.

Das einfache, korrigierte relativistische TF-Modell, das in Abschnitt 4.2 vorgestellt wurde, kann durch einigermaßen durchsichtige Gleichungen formuliert werden. Es kann aus diesem Grunde ohne Schwierigkeiten anstelle des ursprünglichen, singulären Modelles für die Diskussion von Systemen mit einer sehr großen Teilchenzahl, wie sie zum Beispiel bei astrophysikalischen Anwendungen vorliegen, verwendet werden.

Für Systeme mit einer merklichen Oberflächenstruktur ist die Betrachtung der Gradientenkorrekturen unerlässlich. Die Gleichungen, die bei Einbeziehung der einfachsten Korrekturen dieser Art zur Diskussion stehen, sind jedoch wesentlich aufwendiger. Eine exakte numerische Lösung läßt sich bestenfalls für den Fall atomarer Systeme erreichen, für die erwartungsgemäß nur die Radialabhängigkeit der Dichte eine Rolle spielt.

Die Untersuchung zweiatomiger Systeme, einem unserer Hauptanliegen, wird ohne Zweifel erst nach der Erkenntnis von Vereinfachungen möglich sein. Man hofft dabei, aus der Erfahrung mit Einzentrensystemen unter Berufung auf die Universalität der aufgestellten Gleichungen, geeignete Näherungen gewinnen zu können.

Die Untersuchung zweiatomiger Systeme in einer Stoßsituation wirft jedoch ein weiteres Problem auf: Die Bereitstellung einer dynamischen Theorie, mit deren Hilfe die Zeitentwicklung der Dichte und der durch die Dichte dargestellten Größen in einigem Detail verfolgt werden kann. Erste Ansätze konnten (bei einer nichtrelativistischen Beschreibung der Stoßpartner) erarbeitet werden. (HD 81, LD 81)

7. Literaturverzeichnis

- AH 70 N. Ashby, M.A. Holzman,
Phys.Rev. A1 (1970), 764
- BD 64 J.D. Bjorken, S.D. Drell,
"Relativistische Quantenmechanik",
Bibliogr. Institut, Mannheim, 1964
- BSM 71 A.M. Beattie, J.C. Stoddart, N.H. March,
Proc. Roy. Soc. A326 (1971), 97
- B 79 W. Berger,
Dissertation, Frankfurt, 1979
- BD 81 A.S. Banzai, B.M. Deb,
Rev. Mod. Phys. 53 (1981), 95
- C 39 S. Chandrasekhar,
"An Introduction to the Study of
Stellar Structure",
Dover Publ., USA, 1957
Copyright: University of Chicago
Press, 1939
- CM 64 W.J. Carr, A.A. Maradudin,
Phys. Rev. 133 (1964), A371
- C 74 F. Constantinescu,
"Distributionen und ihre Anwendungen
in der Physik"
B.G. Teubner, Stuttgart, 1974
- CR 74 E. Clementi, C. Roetti,
At. Data and Nucl. Data Tables 14
(1974), 177

- D 30 P.A.M. Dirac,
Proc. Camb. Phil. Soc. 26 (1930), 376
- D 53 A. Duschek,
"Vorlesungen über höhere Mathematik III",
Springer, Wien, 1953
- D 59 D.F. DuBois,
Ann. Phys. 7 (1959), 174
- DDKD 71 G.J. Dreiss, R.M. Dreizler, A. Klein,
G. DoDang,
Phys. Rev. C3 (1971), 429
- D 73 J.P. Desclaux,
At. Data and Nucl. Data Tables 12
(1973), 311
- D 73a T.P. Das,
"Relativistic Quantum Mechanics of
Electrons",
Harper and Rowe, New York, 1973
- D 75 R.M. Dreizler,
in "Problems of Vibrational Nuclei",
ed. G. Alaga, V. Paar, L. Sips,
North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1975
- DGT 79 R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, A. Toepfer,
Phys. Lett. 71A (1979), 49
- DGHJLT 80 R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, M. Horbatsch,
B. Jacob, H.J. Lüdde, A. Toepfer,
Proc. XVIII Int. Winter Meeting,
Bormio, ed. I. Iori
Univ. of Milano (1980), p. 764
- D 81 R.M. Dreizler,
in "Proc. Int. Summer School, Poiana Brasov",
ed. A.A. Raduta, Bukarest, 1981

- F 26 E. Fermi,
Z. Phys. 36 (1926), 902
- F 28 E. Fermi,
Z. Phys. 48 (1928), 73
- F 30 V.A. Fock,
Z. Phys. 61 (1930), 126;
Z. Phys. 62 (1930), 795
- FW 50 L.L. Foldy, S.A. Wouthuysen,
Phys. Rev. 78 (1950), 29
- FW 71 A.L. Fetter, J.D. Walecka,
"Quantum Theory of Many Particle Systems",
McGraw Hill, New York, 1971
- G 49 P. Gombas,
"Die statistische Theorie des Atomes
und ihre Anwendungen",
Springer, Wien, 1949
- G 54 J.J. Gilvarry,
Phys. Rev. 95 (1954), 71
- G 56 P. Gombas,
in Handbuch der Physik Vol. XXXVI,
ed. S. Flügge,
Springer, Heidelberg, 1956
- GB 57 M. Gellmann, K.A. Brueckner,
Phys. Rev. 106 (1957), 364
- GRA 75 D.J.W. Geldard, M. Rasolt, C.O. Ambladh,
Solid State Comm. 16 (1975), 243
- G 76 E.K.U. Gross,
Diplomarbeit, Frankfurt, 1976

- GD 76 E.K.U. Gross, R.M. Dreizler,
Phys. Lett. A 57 (1976), 131
- GJL 76 O. Gunnarson, M. Jonson, B.I. Lundqvist,
Phys. Lett. A 59 (1976), 177
- GL 76 O. Gunnarson, B.I. Lundqvist,
Phys. Rev. B13 (1976), 4274
- GR 76 D.J.W. Geldart, M. Rasolt,
Phys. Rev. B13 (1976), 1477
- GD 79 E.K.U. Gross, R.M. Dreizler,
Phys. Rev. A20 (1979), 1798
- GR 79 E.K.U. Gross, J. Rafelski,
Phys. Rev. A20 (1979), 44
- GTJD 79 E.K.U. Gross, A. Toepfer, B. Jacob,
R.M. Dreizler,
Proc. XVII Int. Winter Meeting, Bormio,
ed. I. Iori,
Univ. of Milano (1979), 68
- G 80 E.K.U. Gross,
Dissertation, Frankfurt, 1980
- GD 81 E.K.U. Gross, R.M. Dreizler,
Phys. Lett. A81 (1981), 447
- GD 81a E.K.U. Gross, R.M. Dreizler,
Z. Phys. A (1981)
- GD 81b E.K.U. Gross, R.M. Dreizler,
wird veröffentlicht
- H 28 D.R. Hartree,
Proc. Camb. Phys. Soc. 24
(1928), 89, 111

- HLP 53 A.C. Hurley, J.E. Lennard-Jones,
J.A. Pople,
Proc. Roy. Soc. A220 (1953), 446
- HK 64 P. Hohenberg, W. Kohn,
Phys. Rev. 136 (1964), B864
- HDO 69 F. Herman, J.P. van Dyke, I.B. Ortenburger,
Phys. Lett. 22 (1969), 807
- H 73 C.H. Hodges,
Can. J. Phys. 51 (1973), 1428
- HD 81 M. Horbatsch, R.M. Dreizler,
Z. Phys. A300 (1981), 119
- J 33 H. Jensen,
Z. Phys. 82 (1933) 794
- J 62 B. Jancovici,
Nuovo Cim. 25 (1962), 428
- JGD 78 B. Jacob, E.K.U. Gross, R.M. Dreizler,
J. Phys. B11 (1978), 3795
- J 80 R. Jäckel,
Diplomarbeit, Frankfurt, 1980
- J 80a B. Jacob,
Dissertation, Frankfurt, 1980
- JGD 81 B. Jacob, E.K.U. Gross, R.M. Dreizler,
J. Phys. B (1981)
- K 57 D.A. Kirzhnits,
JETP 5 (1957), 64
- K 61 D.A. Kirzhnits,
Nek. Vopr. Teor. Fiz. 16 (1961), 1

- KK 63 A. Kerman, A. Klein,
Phys. Rev. 132 (1963), 1326
- K 67 D.A. Kirzhnits,
"Field Theoretical Methods in
Many Body Systems"
Pergamon, Oxford, 1976
- K 74 L. Kleinman,
Phys. Rev. B10 (1974), 2221
- L 50 C. Lanczos,
J. Res. NBS 45 (1950), 255
- L 73 N.D. Lang,
Solid State Phys. 28 (1973), 225
- LD 81 H.J. Lüdde, R.M. Dreizler,
J. Phys. B (1981)
- M 34 C. Miranda,
Mem. Acad. Ital. 5 (1934), 283
- M 50 W. Macke,
Z. Naturf. 59 (1950), 192
- M 57 N.H. March,
Adv. Phys. 6 (1957), 1
- M 60 R. McWeeney,
Rev. Mod. Phys. 32 (1960), 335
- M 66 P.H.E. Mejer,
in "Quantum Statistical Mechanics",
ed. P.H.E. Mejer,
Gordon-Breach, New York (1966), 1
- MB 68 S.K. Ma, K.A. Brueckner,
Phys. Rev. 165 (1968), 18

- MT 77 V. Mikolas, M. Tomasek,
Phys. Lett. A64 (1977), 109
- M 81 P. Malzacher,
Diplomarbeit, Frankfurt, 1981
- PP 58 J.M. Parks, R.G. Paar,
J. Chem. Phys. 78 (1958), 335
- R 52 M. Rudkjøbing,
K. Dan. Vid. Mat. Fys. Med.
27 (1952), No. 5
- R 78 A.K. Rajagopal,
J. Phys. C11 (1978). L 943
- RS 80 P. Ring, P. Schuck,
"The Nuclear Many Body Problem"
Springer, Heidelberg (1980), 301
- S 71 L.J. Sham,
in "Computational Methods in Band
Structure", ed. R.M. Marcus,
J.F. Janak, A.R. Williams,
Plenum Press, New York (1971), 458
- SBM 71 J.C. Stoddart, A.M. Beattie, N.H. March,
Int. J. Quant. Chem. 4 (1971), 35
- SBM 75 L. Szasz, J. Berrios-Pagan, G. McGinn,
Z. Naturf. 309 (1975), 1516
- S 80 W. Stich,
Diplomarbeit, Frankfurt, 1980
- S 81 P. Schuck, ed.
Proc. 3. Int. Workshop on Appl. Dens.
Funct. Methods
Inst. Laue-Langevin, Grenoble, 1981

- SDG 81 W. Stich, E.K.U. Gross, R.M. Dreizler,
wird veröffentlicht
- T 26 L.H. Thomas,
Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1926), 542
- T 34 G. Temple,
Proc. Roy. Soc. A145 (1934), 344
- TK 66 Y. Tomishima, K. Yonei,
J. Phys. Soc. Jap. 21 (1966), 142
- T 69 Y. Tomishima,
Progr. Theor. Phys. 42 (1969), 437
- TPL 69 B.N. Taylor, W.H. Parker, D.N. Langenberg,
Rev. Mod. Phys. 41 (1969), 375
- TGD 79 A. Toepfer, E.K.U. Gross, R.M. Dreizler,
Phys. Rev. A20 (1979), 1808
- T 80 A. Toepfer,
Dissertation, Frankfurt, 1980
- TGD 80 A. Toepfer, E.K.U. Gross, R.M. Dreizler,
Z. Phys. 298 (1980), 167
- VR 32 M.S. Vallarta, N. Rosen,
Phys. Rev. 41 (1932), 708
- V 70 E. de Vries,
Fort. Phys. 18 (1970), 149
- W 35 C.F. von Weizsäcker,
Z. Phys. 96 (1935), 431
- W 78 J.D. Walecka,
in "Nuclear Interactions"
ed. B.A. Robson
Springer, Heidelberg (1978), 294

YT 65

K. Yonei, Y. Tomishima,
J. Phys. Soc. Jap. 20 (1965), 1051

Y 71

K. Yonei,
J. Phys. Soc. Jap. 31 (1971), 882

Tabelle 1

Atomare Grundzustandsenergien (in a.u.)

Z	$-E_{\text{HF}}$	$-E_{\text{TFDW}}(\lambda=1)$	$\Delta E(\%)$	$-E_{\text{TFDW}}(\lambda=1.8)$	$\Delta E(\%)$
10	128.55	139.89	8.8	128.80	.19
18	526.82	561.82	6.6	524.75	-.39
36	2752.1	2897.2	5.3	2744.3	-.28
54	7232.1	7558.7	4.5	7209.2	-.32
70	13392	13958	4.2	13365	-.20
79	17865	18575	4.0	17817	-.27
86	21867	22699	3.8	21799	-.31
92	25664	26618	3.7	25586	-.30
100	31283	32409	3.6	31187	-.31
110	39225	40586	3.5	39104	-.31
120	48203	49838	3.4	48069	-.28

Tabelle 2 Atomare Grundzustandsenergien in der schwach
relativistischen Gradientenentwicklung (in a.u.)

Z	$-E_{\text{DF}}$	$-E_{\text{SRTFDW}}(\lambda=1)$	$\Delta E (\%)$	$-E_{\text{SRTFDW}}(\lambda=1.8)$	$\Delta E (\%)$
10	128.67	141.11	-9.7	129.60	-.7
18	528.54	574.64	-8.7	533.80	-1.0
36	2787.3	3026.8	-8.6	2862.0	-2.7
54	7440.5	7976.7	-7.2	7612.1	-2.3
70	14052	14829	-5.5	14202	-1.1
79	19011	19803	-4.2	18986	.1
86	23569	24265	-3.0	23275	1.2
92	28011	28519	-1.8	27363	2.3
100	34806	34830	-.1	33423	4.0
110	44950	43784	2.6	42012	6.5
120	57387	53970	6.0	51773	9.8

Tabelle 3 Relativistische Korrektur der Grundzustandsenergie
neutraler atomarer Systeme in der schwach
relativistischen Gradientenentwicklung (in a.u.)

Z	$E_{\text{HF}} - E_{\text{DF}}$	$E_{\text{TFDW}} - E_{\text{SRTFDW}} (\lambda=1)$	$E_{\text{TFDW}} - E_{\text{SRTFDW}} (\lambda=1.8)$
10	.12	1.22	0.8
18	1.72	12.82	8.05
36	35.2	129.6	117.7
54	208.4	418.0	402.9
70	660	871	837
79	1146	1228	1196
86	1702	1566	1476
92	2347	1901	1777
100	3523	2421	2236
110	5725	3198	2908
120	9184	5901	3704

Tabelle 4 Relativistische Grundzustandsenergien für
neutrale atomare Systeme in dem Grenzfall
 $\gamma \rightarrow \infty$. (a.u.)

Z	$E_{\text{HF}} - E_{\text{DF}}$	$E_{\text{TFDW}} - E_{\text{RTFDW}} (\lambda=1)$	$E_{\text{TFDW}} - E_{\text{RTFDW}} (\lambda=1.8)$
10	.12	-.30	-.27
18	1.72	-1.58	-2.03
36	35.2	10.6	-8.3
54	208.4	157.1	37.0
70	660	629	243
79	1146	1168	496
86	1702	1799	798
92	2347	2536	1153
100	3523	3887	1799
110	5725	6379	2947
120	9184	10140	4673

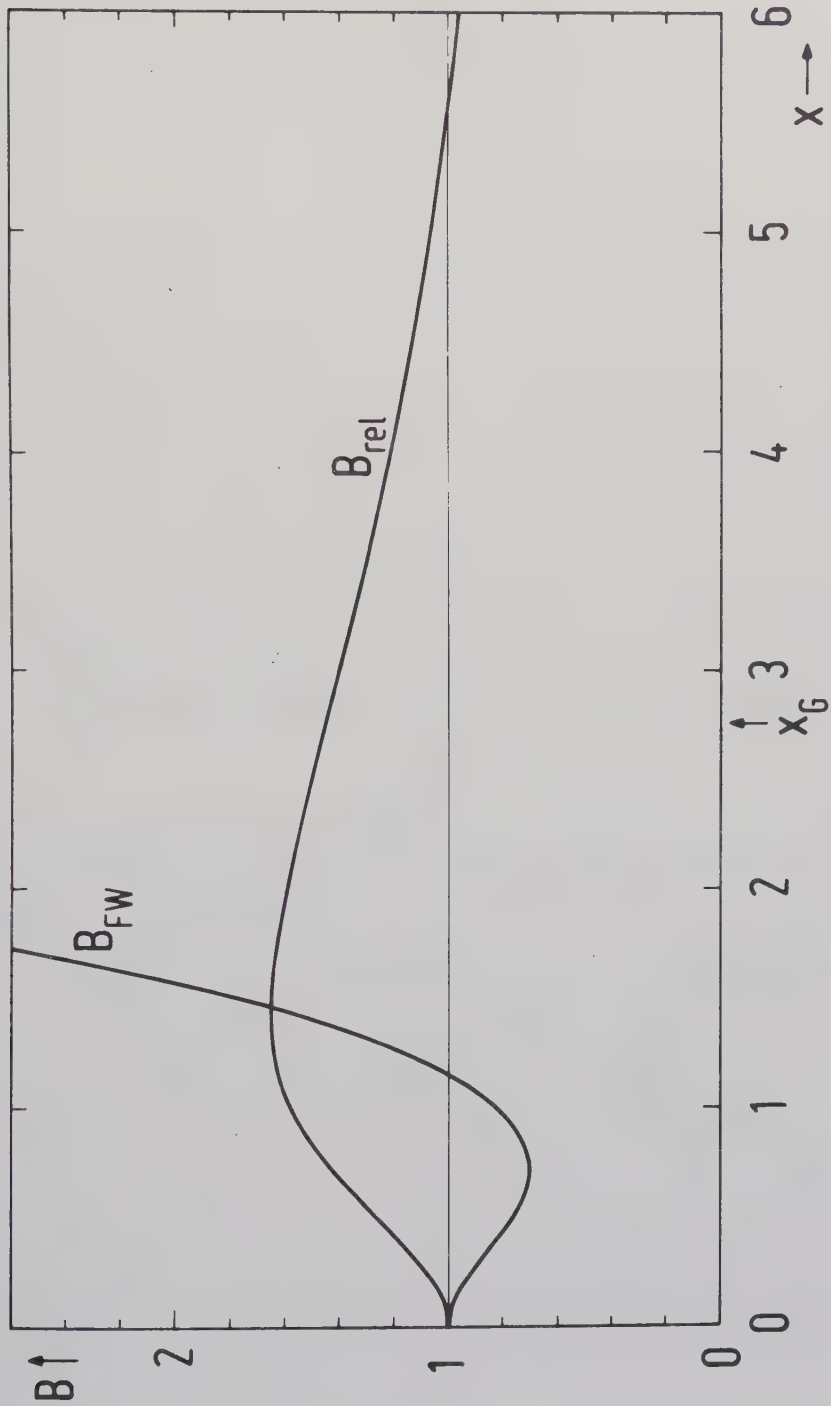


Abbildung 1: Darstellung der Funktion $B(x)$ in der schwach relativistischen Näherung (B_{FW}) und für den vollrelativistischen Fall (B_{rel}).

Ich hoffe, den Gutachtern meiner ersten Dissertation, Prof. Dr. S.T. Butler (Sydney) und Prof. Dr. G.E. Brown (derzeit Princeton) mit der Anfertigung einer zweiten Dissertation keine Beleidigung zuzufügen. Da jedoch die erste Dissertation zu dem akademischen Grade eines "Doctor of Philosophy" führte, der nach der Meinung der deutschen Kultusminister und der Staatsanwaltschaft am Land- und Oberlandgericht, Frankfurt, nur in grotesken Abkürzungen führbar ist, erscheint mir die Anfertigung einer zweiten Dissertation entschuldbar, auch wenn sie durch die Anzeigen eines vermutlich geisteskranken, deutschen Bürgers initiiert wurde.

Auf der positiven Seite bietet mir diese Arbeit die Gelegenheit, mich zu bedanken.

Ich bedanke mich bei meinen Studenten und Mitarbeitern Dr. E.K.U. Gross, Dipl.Phys. A. Henne, Dr. M. Horbatsch, Dr. B. Jacob, Dipl.Phys. H.J. Lüdde, Dipl.Phys. P. Malzacher, Dipl.Phys. W. Stich und Dr. A. Toepfer. Ohne ihren Enthusiasmus wäre es mir nicht so leicht gefallen, mich mit dem faszinierenden Thema der Dichtefunktionalmethoden auseinanderzusetzen.

Besonderen Dank für die Bearbeitung der relativistischen Aspekte schulde ich Herrn Dr. E.K.U. Gross. Die in dieser Arbeit und in den gemeinschaftlichen Veröffentlichungen sorgsam unterdrückten Details wären ohne unseren friedlichen Wettstreit wohl noch nicht fertiggestellt worden.

Meine Sekretärin, Frau Ursula Freytag, hat diese Arbeit, wie immer sorgfältig und effizient, geschrieben. Ich danke ihr aber nicht nur dafür, sondern auch für die nun fast zehnjährige, freundliche Betreuung meiner Arbeitsgruppe.

Den Druck dieser Arbeit hat Herr Brose besorgt. Ich möchte mich bei ihm ebenfalls für die jahrelange technische Unterstützung meiner Forschungs- und Lehrtätigkeit bedanken.

Lebenslauf

Reiner Martin Dreizler

geb. 22. September 1936 in Stuttgart

Eltern: Erich W. Dreizler (verstorben)
Margarethe Dreizler, geb. Freund

Familienstand: verheiratet (28.2.1961)
mit Margaret Shirley, geb. Robertson,
drei Kinder

Ausbildung:
1942 - 1956 Grundschole, Gymnasium in Chemnitz,
Mannheim, Düsseldorf

1956 - 1964 Studium der Physik an den Universitäten
Freiburg i.Br., Canberra, Australien

Studienabschlüsse:
1958 Vordiplom Physik
1961 Diplom (Physik)
1964 Doctor of Philosophy
(Theoretische Physik)

Beruflicher Werdegang:
1964 - 1966 Research Associate,
University of Pennsylvania

1966 - 1971 Assistant Professor
University of Pennsylvania

1972 - Professor für Theoretische Physik
Johann Wolfgang Goethe-Universität

